

AUGUST KEKULÉ

VON

RICHARD ANSCHÜTZ

BAND I

LEBEN UND WIRKEN

Wols #21

BZP (Kakulö)

hij



22101138862

X74132

AUGUST KEKULÉ

VON

RICHARD ANSCHÜTZ

IN 2 BÄNDEN

1929

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10

AUGUST KEKULÉ

VON

RICHARD ANSCHÜTZ

BAND I

LEBEN UND WIRKEN

MIT TITELBILD, 119 ABBILDUNGEN IM TEXT
UND AUF 20 TAFELN UND EINEM FAKSIMILE

Unzählige Keime des geistigen Lebens erfüllen den Weltraum,
aber nur in einzelnen, seltenen Geistern finden sie den Boden
zu ihrer Entwicklung; in ihnen wird die Idee, von der Niemand
weiß, von wo sie stammt, in der schaffenden Tat lebendig.
Justus von Liebig.

1929

VERLAG CHEMIE, G. M. B. H., BERLIN W 10

ERULÉ, Friedrich August [1829-96]
-ELECTROLYSE 119 cent

BZP (Kekulé)



305930

Alle Rechte vorbehalten,
insbesondere die des Abdrucks und die der
Uebersetzung in fremde Sprachen.
Copyright 1929 by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin.

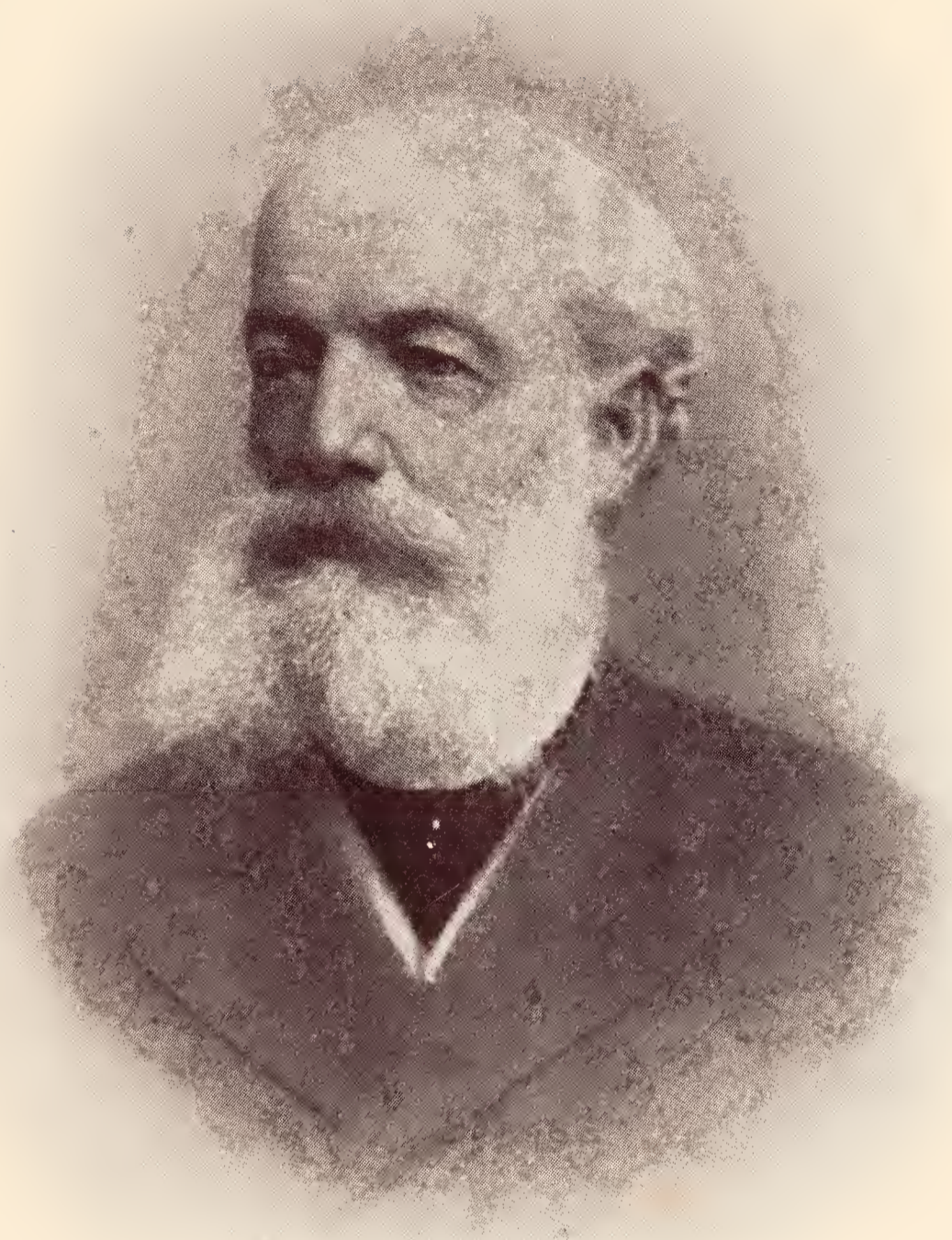


Meiner lieben Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2017 with funding from
Wellcome Library

https://archive.org/details/b29931654_0001



Aug. Kekulé

Vorwort.

Wenn ich erst 33 Jahre nach Kekulés Tod die ausführliche Lebensbeschreibung des berühmten Gelehrten veröffentliche, so beschleicht mich ein Gefühl der Wehmut verbunden mit dem drückenden Bewußtsein, eine Reihe inzwischen verschiedener lieber Freunde und verehrter Fachgenossen enttäuscht zu haben, die den Abschluß meiner Arbeit früher erwarteten. Denn in der Tat begann ich damit nicht lange nach Kekulés am 13. Juli 1896 erfolgtem Tode. Das kam so. Auf der im September 1896 in Frankfurt tagenden Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte drängte mich Emil Fischer, für die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen ausführlichen Nachruf auf Kekulé zu schreiben. Vergebens schlug ich ihm vor, damit einen älteren Schüler Kekulés zu betrauen, vor allem Adolf von Beyer, der ebenfalls anwesend war, aber sofort ablehnte und mir zuredete die Aufgabe zu übernehmen. Denn keiner von Kekulés Schülern habe dem Meister so lange zur Seite gestanden — 21 Jahre — wie ich. Ich fügte mich schließlich, ohne zunächst die Schwere der Bürde zu ermessen, die ich übernommen hatte und ging bald an die Vorbereitung der Arbeit.

Im Laboratorium stand mir der wissenschaftliche Nachlaß in Form von Notizen und Entwürfen zur Verfügung. Kekulés Witwe und sein mir seit langen Jahren befreundeter Sohn Stephan Kekule von Stradonitz übergaben mir die an ihn gerichteten Briefe seiner Fachgenossen. Kekulé war von Natur zum Sammeln veranlagt. Er sammelte seine Schulzeugnisse, seine von ihm datierten Zeichnungen, an denen sich seine raschen Fortschritte in dieser edlen Kunst verfolgen lassen, Schmetterlinge, Pflanzen, Mineralien, chemische Präparate, Photographien seiner Lehrer, Freunde, Fachgenossen und Schüler und hob die an ihn gerichteten Briefe seiner Kollegen auf, mehrere tausend. Natürlich suchte ich nach

Briefen Kekulés an seine Freunde und Fachgenossen. Die Ausbeute war der Zahl nach kümmerlich; ich brachte nicht viel über 250 zusammen, die meist abgeschrieben worden sind, weil ich sie zurückgeben mußte. Besondere Bedeutung beanspruchen Kekulés Briefe an Liebig, die mir dankenswerter Weise die Münchener Staats-Bibliothek geliehen hat. Von einigen seiner Briefe hatte sich Kekulé vor dem Versand wortgetreue Abschriften genommen, wie von einem Brief an Wurtz. Für gewisse Zeitabschnitte ergiebig und wichtig war der Briefwechsel von Kekulé mit Weltzien, Erlenmeyer sen. und Volhard. Der ganze Briefschatz ist jetzt in dem August Kekulé-Zimmer der technischen Hochschule zu Darmstadt geborgen.

Ich habe es nicht für geeignet gehalten erst den Lebenslauf Kekulés zu erzählen und dann seine wissenschaftlichen Leistungen abzuhandeln, sondern ich zog es vor, letztere in die Lebensbeschreibung einzuflechten. Die Gliederung des Stoffes in fünf Abschnitte ergab sich dann von selbst:

1. Die Jugendzeit.
2. Lehr- und Wanderjahre.
3. Die Heidelberger Zeit.
4. Die Genter Zeit.
5. Die Bonner Zeit.

Verdrängt durch Berufsgeschäfte, ruhte die Arbeit an der Lebensbeschreibung oft völlig, regte aber zur Lösung chemiegeschichtlicher Probleme an, wie zur Ermittlung des Schicksals von Archibald Scott Couper und zur Auffindung der Josef Loschmidt'schen Schrift „Konstitutions-Formeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung“.

Die lange Zeit, die seit Kekulés Tod verflossen ist, kam insofern meiner Arbeit zugute, als sich die Geschichte der von ihm in Angriff genommenen, aber nicht oder nicht völlig gelösten Probleme jetzt meist bis zum Abschluß verfolgen läßt. Denn entweder haben diese Aufgaben inzwischen ihre erfolgreichen Bearbeiter gefunden oder man erkennt heute, warum die Lösung auf dem von ihm eingeschlagenen Weg nicht

gelingen konnte. So kommt es, daß ich mit Kekulés Abhandlungen eine Reihe von bis in die neuere Zeit reichenden Beobachtungen verknüpfen konnte.

Bei der Erfüllung von Kekulés reformatorischer Sendung konnte der Streit nicht ausbleiben. Vor allem erkannten Frankland und Kolbe die Verdienste Kekulés um die Valenztheorie nicht an. Ich hätte daher die Aufgabe gehabt, die Berechtigung der Ansprüche von Kekulé Gegnern eingehend zu untersuchen. Die Lösung dieser Aufgabe nahm mir eine hinterlassene Schrift Kekulés ab, die er als „Cassirte Kapitel zur Geschichte der Benzoltheorie und der Valenztheorie“ bei Seite gelegt hatte, weil ihm sein Freund Volhard von der Veröffentlichung abriet. Ursprünglich war es Kekulés Absicht, diese Darlegungen aus Anlaß der Aufklärung der Konstitution der Carboxytartronsäure zu bringen. Ich fügte diese Schrift in den Abschnitt: „Kekulés Arbeiten zur experimentellen Lösung des Benzolproblems 1869—1884“ ein, vor der Besprechung der Carboxytartronsäure; sie ist der für die Geschichte der Chemie wichtigste Teil meines Buches.

Das letzte große Problem, das Kekulé in den Jahren 1884—1890, unterstützt von einer Reihe seiner Assistenten, bearbeitete, betraf das Pyridin. In der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin am 10. März 1890, am Tage vor der Feier des 25jährigen Jubiläums der Benzoltheorie, trug Kekulé die Ergebnisse seiner Versuche zur Ermittlung der Strukturformel des Pyridins unter dem begeisterten Beifall seiner von nah und fern herbeigeeilten Fachgenossen vor. Kein Stenograph hielt Kekulés Rede fest, die ich mit anhörte und so gut es gehen wollte, in dem letzten Abschnitt des Buches wiedergegeben habe. Auch verflocht ich diese Betrachtungen in die Einleitung der im zweiten Band enthaltenen, von mir verfaßten Abhandlung: „Ueber die Constitution des Pyridins von August Kekulé.“

Von Beginn meiner Arbeit an hatte ich die Absicht, die Lebensbeschreibung Kekulés mit Bildern von ihm selbst aus verschiedenen Lebensaltern, seiner nächsten Verwandten, seiner Freunde, seiner Schüler, ihm besonders nahestehender Gelehrten und seiner Gegner auszustatten. Ich

gab mir dabei Mühe von seinen Mitarbeitern Bilder aus der Zeit zu bringen, in der die unter seiner Leitung ausgeführten Untersuchungen entstanden sind. Unterstützt wurde dieses Vorhaben vor allem durch Kekulés weiter oben schon erwähnte Sammlung von Photographien und das ihm zum 60. Geburtstag gestiftete große Album, Andenken, die sich jetzt mit vielen anderen ebenfalls im August Kekulé-Zimmer der technischen Hochschule zu Darmstadt befinden. So war ich in der Lage, zahlreiche Bilder von Gelehrten aus jüngeren Jahren zu bringen, von denen in der Literatur nur Altersbilder bekannt sind. Dazu kamen einige Landschaftsbilder: Sein Vaterhaus, zwei Zeichnungen des jungen August Kekulé, Schloß Reichenau bei Chur, Gent, das Bonner chemische Institut und manche andere.

Der zweite Band dieses Werkes, der die Abhandlungen, Berichte, Kritiken, Artikel und Reden August Kekulés enthält, lag fertig gedruckt vor, ehe der Druck des ersten Bandes begann. So war es möglich, bei der Erörterung der wissenschaftlichen Leistungen Kekulés stets auf seine im zweiten Band vorhandenen Schriften zu verweisen und dadurch den Inhalt der beiden Bände innig miteinander zu verknüpfen.

Allen denen, die mir durch Auskünfte über Kekulé, bei der Beschaffung von Briefen, Abhandlungen und Bildern behilflich waren, deren Namen an den betreffenden Stellen der Lebensbeschreibung angeführt sind, den Lebenden und den bereits Verschiedenen, fühle ich mich zum aufrichtigsten Dank verpflichtet.

Bei der ordnenden, sichtenden und prüfenden Vorarbeit war mir meine Gattin eine verständnisvolle Helferin, ohne deren aufopfernde Unterstützung — auch das Namensverzeichnis ist ihr Werk — die rechtzeitige Vollendung meiner Arbeit vor Kekulés 100. Geburtstag ernstlich in Frage gestellt gewesen wäre. Ihr ist der erste Band meines Buches zugeeignet, um meinem Dank für ihre unermüdliche Hilfe auch einen sichtbaren Ausdruck zu geben.

D a r m s t a d t , August 1929.

R i c h a r d A n s c h ü t z .

Inhaltsübersicht.

Jugendzeit 1829—1847.

	Seite
August Kekulé's Großeltern, Eltern und Geschwister, Geburtshaus, Privatschule von Heinrich Schmitz, Ludwig-Georgs-Gymnasium 1842 bis 1847, Zeichnungen Kekulé's, Maturitätsprüfung Herbst 1847, Vortrag Kekulé's in italienischer Sprache über „Virgils Unterwelt und Dante's Hölle“ auf dem Oratorisch-musikalischen Actus des Gymnasiums September 1847	1

Lehr- und Wanderjahre.

<i>Gießen</i> , Wintersemester 1847/48, Sommersemester 1848 studiert Kekulé Architektur bei Hugo von Rittgen, hört Sommersemester 1848 die Vorlesung über Experimentalchemie von Liebig, die er sorgfältig ausarbeitet und die ihn bestimmt, zur Chemie umzusatteln	10
<i>Darmstadt</i> , Wintersemester 1848/49 von seiner Familie zurückgehalten, besucht Kekulé die höhere Gewerbeschule, er arbeitet chemisch bei Friedrich Moldenhauer	11
<i>Gießen</i> , Sommersemester 1849, Wintersemester 1849/50 hört Kekulé Vorlesungen bei Liebig, Will, Kopp, Etling, Dieffenbach, Knapp, Buff, Zaminer, Adolph Strecker, arbeitet in Liebig's Laboratorium unter Anleitung von Theodor Fleitmann, dessen Urteil über Kekulé, Carl Eugen Thiel und Reinhold Hoffmann, Studiengenossen über Kekulé	13
<i>Darmstadt</i> , Frühjahr 1850 Prozeß Görlitz-Stauff, Kekulé als Zeuge, Liebig als Sachverständiger, Liebig: Zur Beurteilung der Selbstverbrennung des menschlichen Körpers	18
<i>Gießen</i> , Sommersemester 1850, Kekulé's erste experimentelle Untersuchung unter Leitung von Heinrich Will: Über die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze	21
<i>Darmstadt</i> , 15. Juni bis 28. September 1850 Kekulé Rekrut im ersten hessischen Infanterie- (Leibgarde-) Regiment	22
<i>Gießen</i> , Wintersemester 1850/51 arbeitet Kekulé in Liebig's Laboratorium, er analysiert Kleber und Weizenkleie, Liebig nimmt diese Analysen unter Nennung von Kekulé's Namen in die 3. Auflage seiner Chemischen Briefe auf. Kekulé's Beziehungen zu seinem Lehrer Hermann Kopp. Kekulé's Stiefbruder Karl stellt ihm die Mittel zur Verfügung, ein Jahr im Ausland zu studieren	24

	Seite
<i>Paris</i> , Mai 1851 bis April 1852 studiert Kekulé auf Liebig's Rat in Paris, Brief von Liebig an Kekulé mit Empfehlungsschreiben an Regnault und Pelouze, Kekulé hört Vorlesungen bei Dumas, Cahours, Wurtz, Payen, Magendie, Regnault, Poulliet, er gewinnt die Freundschaft von Gerhardt	27
<i>Gießen</i> , Sommersemester 1852, Kekulé erwirbt am 25. Juni den philosophischen Doktorgrad	29
<i>Reichenau bei Chur</i> , Sommer 1852 bis Sommer 1853, Kekulé, von Liebig empfohlen, nimmt eine Stelle als Privatassistent bei Adolf von Planta an, mit dem er über <i>Nikotin</i> und <i>Coniin</i> arbeitet, die <i>Schwefelquelle von Serneus</i> , die <i>Stahlquellen von St. Moritz</i> , <i>Kalksteine von Zizers</i> und <i>Galtensteine</i> analysiert. Brief von Charles Gerhardt an Kekulé vom Dezember 1853, der ihm angeboten hatte, sein Lehrbuch zu übersetzen. Brief von Liebig an Kekulé vom 2. Febr. 1853, in dem er Kekulé vorschlägt, sich um eine Stelle an einer Ackerbauschule zu bewerben, da bei ihm keine Assistentur frei sei. Brief von Kekulé an Liebig vom 20. März 1853, in dem er über seine mit von Planta ausgeführten Untersuchungen berichtet	29
<i>London</i> , Dezember 1853 bis Herbst 1855, nimmt Kekulé auf Liebig's Rat eine Privatassistentenstelle bei John Stenhouse an, fand in London seinen Freund Reinhold Hoffmann als Privatassistent von Alexander Williamson und befreundete sich mit Hugo Müller, Privatassistent von Warren de la Rue. Bericht von Reinhold Hoffmann über Kekulé in London. Streit zwischen Hermann Kolbe, Charles Gerhardt und Alexander Williamson .	37
Kekulé entdeckt die Thiacetsäure und legt am 5. April 1854 seine Abhandlung „ <i>On a new series of sulphuretted acids</i> “ der Royal Society vor, sie enthält Grundzüge der Valenztheorie. Brief vom 9. April 1854 an Liebig mit der Abhandlung „ <i>Über eine neue Reihe schwefelhaltiger Säuren</i> “, Antwort vom 1. 5. 1854 von Liebig, Divers über Kekulé und Stenhouse, Brief Kekulés vom 4. Juli an Liebig, in dem er bittet, ihn Vieweg als geeigneten Uebersetzer von Laurent's <i>Méthode de Chimie</i> zu empfehlen. Drei Briefe vom 1. Nov., 15. Nov. und 30. Nov. 1854 von Kekulé an Liebig, in denen er immer dringender bittet, Liebig möge seine Bewerbung um die Professur der reinen Chemie an dem damals begründeten Polytechnikum in Zürich unterstützen. Brief vom 4. Nov. 1854 von Bunsen an Kekulé, in dem er ihm mitteilt, daß er ihn in Zürich empfohlen habe. Zeugnisse von Charles Gerhardt, Alexander Williamson und A. W. Hofmann über Kekulés Leistungen und Fähigkeiten. Zwei Briefe, einer vom 3. Febr. 1855 und einen nicht datierten von Charles Gerhardt an Kekulé. Brief von John Stenhouse an Joseph Redtenbacher, in dem er ihm Kekulé rühmt	58
<i>Darmstadt</i> , Herbst 1855, Rückkehr von London in den Darmstädter Freundeskreis	58

Heidelberger Zeit.	Seite
H a b i l i t a t i o n. Brief vom 27. Okt. 1855 von Kekulé an Liebig, Antwort vom 28. Okt. 1855. Brief vom 1. Dez. 1855 von Bunsen an Kekulé. Meldung Kekulés am 12. Jan. 1856 zur Habilitation in Heidelberg bei dem Badischen Ministerium, 8. Febr. Colloquium, 11. März Probevorlesung, 15. März Disputation	60
E i n r i c h t u n g d e s P r i v a t l a b o r a t o r i u m s bei Mehlhändler Goos. Äußerungen über Kekulé von Reinhold Hoffmann, Lothar Meyer, Adolf Baeyer, Adolf Kussmaul. Brief Kekulés vom 23. Nov. 1856 an Alexander Williamson. Sorgfältig ausgearbeitetes Kollegheft von M. Holzmann über Kekulés Vorlesung: Organische Chemie, Wintersemester 1857/58 und Einleitung in das Studium der Chemie, Sommersemester 1858	64
G r ü n d u n g d e s N a t u r h i s t o r i s c h - m e d i z i n i s c h e n V e r e i n s in Heidelberg am 24 Okt. 1856	72
W i s s e n s c h a f t l i c h e A r b e i t e n. Brief vom 28. Dez. 1856 von Liebig an Kekulé. Besuch Liebigs bei Kekulé. Brief vom 3. Febr. 1858 von Kekulé an Liebig, in dem er über die in seinem Laboratorium ausgeführten Arbeiten berichtet. Brief vom 7. Febr. 1858 von Liebig an Kekulé	74
B i l d u n g d e r G l y k o l s ä u r e a u s E s s i g s ä u r e. Ueber das Glykogen. Ueber die Amyloidsubstanz mit Friedreich. Kussmaul über diese Arbeit . .	80
U e b e r d i e K o n s t i t u t i o n d e s K n a l l q u e c k s i l b e r s. Gerhards Doppelersetzungstypen. Dumas mechanische Typen	84
E n t s t e h u n g d e r V a l e n z t h e o r i e. Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale: Einleitung. — Alex. Williamson: On the Constitution of Salts. W. Odling: On the Constitution of Acids and Salts. — I. Idee der Typen. II. Gepaarte Verbindungen. III. Begriff von Radical. IV. Basicität der Radicale. — Odling: On the Constitution of Hydrocarbons. Remarks on the Doctrine of Equivalents. — Limprichts Bemerkungen zu Kekulés Abhandlung . . .	94
U e b e r d i e C o n s t i t u t i o n u n d d i e M e t a m o r p h o s e n d e r c h e m i s c h e n V e r b i n d u n g e n u n d ü b e r d i e c h e m i s c h e N a t u r d e s K o h l e n s t o f f s: Einleitung, Kritik der Bemerkungen von Limpricht, Kritik von Gerhards Typentheorie. Chemische Metamorphosen; Verbindung und Zersetzung. Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen. Radicale Typen. Rationelle Formeln. Constitution der Radicale. Natur des Kohlenstoffs. Prinzipien einer Klassifikation der organischen Verbindungen . .	113
<i>Remarques de M. Kekulé à l'occasion d'une Note de M. Couper sur une nouvelle théorie chimique.</i> Biographische Mitteilungen über Archibald Scott Couper : :	126
G r ü n d u n g d e r K r i t i s c h e n Z e i t s c h r i f t f ü r C h e m i e, P h y s i k u n d M a t h e m a t i k. Brief von Kekulé 1858 an Liebig. Kekulés Kritik von Schloßberger's Lehrbuch der organischen Chemie und zweier anderer Bücher . .	129

	Seite
Kekulé <i>wird nach Gent berufen</i> . Brief vom 17. Okt. 1858 von Kekulé an Liebig. Brief vom 14. Sept. 1858 von Schiel an Kekulé. Schiels progressive Reihen. Kussmauls Urteil über Schiel. Erlenmeyer übernimmt Kekulés Privatlaboratorium in Heidelberg	133
G e n t e r Z e i t .	
Schilderung von Gent und der beiden Vertreter der Chemie an der Genter Universität: Mareska, dessen Nachfolger Kekulé geworden war, und Donny. Stimmung der Genter Studentenschaft gegen Kekulé. Brief Kekulés vom 4. Dez. 1858 an Weltzien über den neuen Wirkungskreis. Brief Wurtz' vom 9. Dez. 1858 an Kekulé, in dem er ihm Glück wünscht und ihn einlädt, am „Répertoire“ mitzuarbeiten. Brief von Kekulé an Wurtz vom 15. 2. 1859, dem gegenüber er sein Recht an der Aufstellung der Basizitätstheorie wahrte. Brief von Wurtz an Kekulé vom 7. März 1859, in dem er zwar Kekulé zustimmt, aber er veröffentlicht Kekulés Brief nicht, wozu er ermächtigt war	138
Brief von Kekulé an Erlenmeyer, mit den beiden ersten Revisionsbogen von Kekulés Lehrbuch der organischen Chemie; Schilderung, wie er seine Zeit einteilt. Brief von Kekulé vom 16. Juni 1859 an Erlenmeyer, dem er die in Paris empfangenen Eindrücke erzählt; bei Wurtz traf er Beilstein und Lourenço, der in Heidelberg bei Kekulé erfolglos gearbeitet hatte; er lernte St. Claire Deville und andere Gelehrte kennen. Brief von Beilstein vom 16. Juni 1906 an den Verfasser über die Beziehungen von Lourenço zu Kekulé und Wurtz	150
Adolf Baeyer und Kündig waren Kekulé nach Gent gefolgt. Bei der Mobilmachung 1859 tritt Baeyer in das Heer ein und kommt erst im Sommer als Vizefeldwebel der Reserve zurück; er arbeitet über Harnsäure	155
<i>Die erste Lieferung von Kekulés Lehrbuch erscheint Sommer 1859</i> . Brief Kekulés vom 1. Juli 1859 an Wurtz, mit einem Freiexemplar der ersten Lieferung. Antwort von Wurtz am 21. Juli 1859, in der er die Übersetzung von Kekulés Lehrbuch ins Französische anregt. Kekulés graphische chemische Formeln. Schorlemmers Nachweis der Identität von Dimethyl und Aethylwasserstoff	156
George Carey Foster arbeitet im Winter 1859/60 bei Kekulé über Acetoxybenzaminsäure	165
Kekulés Experimentalarbeiten 1859/60: <i>Ueber die Bromsubstitutionsproducte der Bernsteinsäure und ihre Umwandlung in Weinsäure und Aepfelsäure</i> . Brief Pasteurs vom 14. Aug. 1860 an Kekulé. Erster Angriff Kolbes auf Kekulé. Kopp gegen Kolbe. Wurtz gegen Kolbe. Debus gegen Kolbe. <i>Beiträge zur Kenntniß der Salicylsäure und der Benzoösäure</i> . Am Ende dieser Abhandlung wendet sich Kekulé gegen Kolbes Art der Kritik	169
<i>Der internationale Chemikerkongreß in Karlsruhe</i> vom 3. bis 5. Sept. 1860. Vorbereitung: Brief Kekulés vom 2. April 1860 an Weltzien. Brief	

	Seite
Liebigs an Kekulé vom 2. April 1860. Brief Kolbes an Weltzien vom 17. April 1860. Brief Kekulés an Weltzien vom 17. April, enthält u. a. eine humoristische Schilderung seiner Aufnahme in die Société chimique in Paris. Brief Kekulés an Weltzien vom 4. Juli 1860. Die Einladung zum Kongreß vom 10. Juli 1860. Der Verlauf des Kongresses vom 3. bis 5. Sept. 1860. Das französische Protokoll des Kongresses: Anlage 8. Lothar Meyer über die Bedeutung des Kongresses. Rolle Kekulés auf dem Kongreß. Cannizzaros Rede. Nachklänge des Kongresses. Carjats Kekulé-Karikatur. Brief Kekulés an Foster vom 16. Okt. 1860. Lothar Meyer über Cannizzaro. Brief Kekulés an Lothar Meyer vom 23. Okt. 1860. Brief Kekulés an Weltzien vom 19. Nov. 1860	183
<i>Experimental-Untersuchungen in den Jahren 1861/62. Untersuchungen über organische Säuren: I. Fumarsäure und Maleinsäure. II. Itaconsäure und Brenzweinsäure. III. Bibrombernsteinsäure</i>	210
Kekulé behandelt Goldmünzen mit Königswasser. Im Sommer 1861 nimmt Kekulé an einem Meeting der British Association in Manchester teil. Vom 17. bis 24. September besucht Kekulé die Naturforscherversammlung in Speyer. Butlerow sprach dort über die chemische Struktur. Foster wird die Theorie der konstanten Valenz der Elemente von Erlenmeyer zugeschrieben, ebenso von Wurtz. Kekulé sprach in Speyer über einige organische Säuren	216
<i>Untersuchungen über organische Säuren: IV. Fumaryl-chlorid, Maleinsäure-anhydrid, Maleinsäure. V. Citraconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäure-anhydrid. Kekulé gegen Cahours. VI. Wasserstoffaddition durch Zink. VII. Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie. Kolbe gegen Kekulé. Erlenmeyer gegen Kekulé. Einwirkung von Chloral auf Natriumalkoholat. Betrachtungen über die Stannäthyle. Über die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen mit Eduard Linnemann. Hans Hübner arbeitet in Kekulés Laboratorium: „Ueber einige Zersetzungen des Acetylchlorids“, und „Ueber Cyanacetyl“</i>	222
Kekulés Verheiratung mit Stephanie Drory, 24. Juni 1862. Der Drorysche Familienkreis. Tod von Stephanie Kekulé Mai 1863 nach der Geburt von Stephan. Brief Kekulés an Stas vom 31. Mai 1863	234
<i>Zwei Berichtigungen zu Kolbes Abhandlung: Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids u. s. w.</i>	237
Brief Liebigs an Kekulé vom 28. Dez. 1863	238
<i>Untersuchungen über organische Säuren 1863/64: VIII. Nebenprodukte der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure. IX. Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren. X. Elektrolyse organischer Säuren. XI. Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsprodukte. XII. Einwirkung von Jodwasserstoff auf mehratomige Säuren. — Ueber die Umwandlungsprodukte der Glycerinsäure; von Wilhelm Molden-</i>	

	Seite
h a u e r. — Carballylsäure aus Aconitsäure; von Hermann Wichelhaus. Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf organische Säuren; von H. Wichelhaus. „Valenz“ von H. Wichelhaus vorgeschlagen. — Kekulé wird Mitglied der Academie zu Brüssel. — Ueber einige Abkömmlinge der Brenzweinsäure: von Théodore Swarts. Ueber Additions-Abkömmlinge der Itaconsäure und ihrer Isomeren, erster und zweiter Teil; von Th. Swarts. Der zweite Teil enthält die von Kekulé und Swarts empfohlenen „Lücken“formeln für einige ungesättigte Säuren	239
Kekulé's <i>atomtheoretische Abhandlung</i> 1864 bis 1867. Sur l'atomicité des éléments. Ueber die Atomigkeit des Sauerstoffs, des Schwefels, des Selens und Tellurs; von Alfred Naquet. Ueber die Atomigkeit der Elemente. Sur l'atomicité des éléments. Réponse à la communication de M. Kekulé sur le même sujet; von Naquet. Ueber die Klassifikation der Elemente nach ihrer Wertigkeit von Alexander Williamson. Ueber die Atomigkeit der Elemente; von A. Wurtz. Ueber die Sättigungscapazität (Atomigkeit) der Elemente; von Erlenmeyer	256
Sur la théorie atomique et la théorie de l'atomicité. Kritik einer Abhandlung von A. Kekulé über die Bedeutung der spezifischen Wärme; von Lothar Meyer	264
Considérations présentées par M. Kekulé à l'occasion d'un mémoire de M. Stas: Sur les lois des proportions chimiques	265
On some points of Chemical Philosophy	267
<i>Die Entstehung der Benzoltheorie.</i> Carl Glaser und Wilhelm Körner werden Kekulé's Assistenten. Glaser über Kekulé's Wesen. Der damalige Assistenten- und Schülerkreis. — <i>Sur la constitution des substances aromatiques.</i> Kekulé's graphische Formeln. Crum Browns graphische Formeln. Constitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung; von Joseph Loschmidt	271
Kekulé's <i>und seiner Schüler Arbeiten über Benzolabkömmlingen</i> 1865 bis 1867. Ueber Substitutionsprodukte des Benzols. — Nachweis der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols; von Wilhelm Körner und von Albert Ladenburg. Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique; par M. Körner. — Jodsubstitutionsprodukte des Benzols. Nitrobromderivate des Benzols. Versuch, den chemischen Ort der Bromatome in den Brombenzolen zu bestimmen. Synthese aromatischer Säuren: Benzoësäure, Toluylsäure, Xylylsäure. Bromtoluol und Benzylbromid. — Ueber einige Substitutionsprodukte des Benzols; von August Mayer. — Ueber die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure. Ueber das Nitrotoluol. Einwirkung von Brom auf Anilin. Ueber die Konstitution der Diazoverbindungen. — Ansicht von Blomstrand, von A. Strecker und von Erlenmeyer über die Konstitution der Diazoverbindungen. — Beziehungen zwischen den Diazoverbindungen und den Azoverbindungen und Umwand-	

	Seite
lung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol. Ueber Phenoldisulfosäure. Ueber die Sulfosäuren des Phenols. Ueber einige Derivate des Benzols. Ueber die Sulfosäuren des Phenols. Zweite Mitteilung: I. Nitrophenolsulfosäure. II. Verhalten der Sulfosäuren gegen schmelzendes Kali. III. Sulfosäuren der Fettkörper. Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols. Bildung von Thiocetsäure aus Essigsäurephenol	306
<i>Ueber die Constitution des Mesitylens. Neue graphische Formeln. Neue Atommodelle.</i> James Dewars Atommodelle. Kekulé's Tetraëdermodell. Adolf von Baeyers Spannungstheorie. Spannungslose Raumformel des Bicyclo[1,3,3]-nonans von Hans Meerwein	348

Bonner Zeit.

Kekulé's <i>Amtsvorgänger in Bonn.</i> Gustav Bischof, 1863 emeritiert. August Wilhelm Hofmann berufen, erbaut das neue chemische Institut der Universität. Juni 1867 wird Kekulé berufen und richtet das neue Institut ein, Hans Landolt wird Mitdirektor. Wilhelm Hartwig Beseler Kurator der Universität Bonn	363
<i>Eröffnung des Unterrichtsbetriebes im neuen Institut</i> Sommersemester 1868. Friedrich Mohr 1867 als Professor der Pharmazie nach Bonn berufen. Der Bonner Kollegenkreis. Rudolph Clausius wird 1868 nach Bonn berufen als Nachfolger von Plücker	376
<i>50jähriges Jubiläum der Universität Bonn</i> 1868. Kekulé wird der Dr. med. h. c. verliehen, Geissler der Dr. phil. h. c.	381
<i>Gründung der chemischen Sektion</i> der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde. Die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin . .	383
Kekulé's <i>wissenschaftliche Tätigkeit</i> 1869. Ueber eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure. Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure. Vorlesungsapparat für Verbrennungsvorgänge. Kondensationsprodukte des Aldehyds. Crotonaldehyd. Ueber die Aethylbenzoësäure; mit Edward Thorpe. Kekulé's Bericht für die Deutsche Chemische Gesellschaft über die in der chemischen Sektion auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Innsbruck gehaltenen Vorträge: Kekulé's Ansichten über die Konstitution von Desoxybenzoïn, Benzoïn, Benzilsäure und Benzil. Kekulé über Czumbeliks Oxycuminsäure. Kekulé's Ansichten über den Wert der Kalischmelze für Konstitutionsbetrachtungen. Kekulé's Ansicht über die Konstitution der Salze und über Isomorphismus. Ueber die mutmaßliche Konstitution einiger Körper der Indiggruppe	384
<i>Die chemische Sektion der Niederrheinischen Gesellschaft</i> 1869. Bettendorff. Friedrich Mohr	394
<i>Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen Instituts</i> 1869. Landolt nach Aachen berufen. Theophil Engelbach nach Bonn berufen. Theodor Zincke wird Vorlesungsassistent	397
Anschütz, Biographie Kekulé I.	

	Seite
Kekulé's <i>wissenschaftliche Tätigkeit</i> 1870: Ueber eine aromatische Glykolsäure; mit Wilhelm Dittmar. Ueber das sog. Chloraceten; mit Th. Zincke. Ueber die Kondensation der Aldehyde. Ueber die polymeren Modifikationen des Aldehyds; mit Th. Zincke. Beiträge zur Kenntniss der Crotonsäure. Beiträge zur Kenntniss der Azoverbindungen mit Coloman Hidegh	398
Kekulé's Mitarbeit am neuen Handwörterbuch der Chemie von Hermann von Fehling: Acidität. Aequivalent und Aequivalenz	401
<i>Wechsel in der Geschäftsführung der Annalen.</i> Brief Erlenmeyers vom 5. Nov. 1871 an Kekulé. Brief Kekulé's an Erlenmeyer vom 8. Nov. 1871. Brief Erlenmeyers an Kekulé vom 3. Dez. 1871. Brief Kekulé's an Erlenmeyer vom 5. Jan. 1872. Kekulé sendet eine Abhandlung: Ueber einige Kondensationsprodukte der Aldehyde. Ueber Chloraceten und die polymeren Modifikationen der Aldehyde an die Annalen mit einem Brief vom 13. Febr. 1872 an Erlenmeyer	404
Kekulé sammelt Schmetterlinge, legt den Institutsgarten an und wird Mitglied des Gemeinderats von Poppelsdorf. Brief Erlenmeyers an Kekulé vom 18. Febr. 1872. Brief Kekulé's an Erlenmeyer vom 23. Febr. 1872. Explosion einer Nattererpumpe von Deleuil im Hörsaal	411
<i>Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen Instituts</i> 1872. Theophil Engelbach stirbt am 1. April 1872, Theodor Zincke wird sein Nachfolger. Otto Wallach wird Assistent im organischen Saal und Privatdozent. Der organische Saal 1872	414
<i>Der Norderweiterungsbau</i> des Bonner chemischen Instituts	417
Liebigs Tod am 18. April 1873. Kekulé und A. W. Hofmann werden Mitredakteure der Annalen. Kekulé arbeitet mit an der Aenderung der Statuten der Deutschen Chemischen Gesellschaft; er lehnt die Ernennung zum Ehrenmitglied der Deutschen Chemischen Gesellschaft ab	419
Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Sulfosäuren 1869—1874	422
Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Campher, Terpentinöl, Cymol, Thymol, Carvol und Carvacrol :	433
Ueber Triphenylmethan und Benzophenon mit N. Franchimont	458
Kekulé's <i>Berufung nach München</i> , 11. Jan. 1875, Begründung der Ablehnung des Rufes : :	464
Eindrücke, die der Verfasser 1875 von Kekulé als dessen Assistent empfing .	466
<i>Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen Instituts</i> 1875/76. Zincke folgt einem Ruf nach Marburg, Wallach wird Oberassistent, Claisen Assistent im organischen Saal, Gustav Schultz wird Assistent des Direktors	470
Kekulé's <i>Verheiratung</i> mit Luise Högel am 1. Okt. 1876	471
Kekulé's Erkrankung an den Masern im Winter 1876	472
Kekulé's <i>Rektorat</i> 1877/78; Rede am 18. Okt. 1877: „Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie.“ Kritik dieser Rede von Kolbe.	

	Seite
Kekulé's „Offene Antwort auf das vertrauliche Schreiben an Professor Kolbe.“ Rede am 22. März 1878 „Die Prinzipien des höheren Unterrichts und die Reform der Gymnasien“. Feier des 60jährigen Bestehens der Universität Bonn. Dreyfus-Brisac über den Universitätsunterricht in Bonn. Prinz Wilhelm von Preußen hört bei Kekulé im Sommersemester 1879 Experimentalchemie	473
Kekulé nimmt 1880 vorübergehend die Arbeit an seinem großen Lehrbuch der organischen Chemie wieder auf in Gemeinschaft mit Gustav Schultz, Richard Anschütz und später Wilhelm La Coste. Gründe, warum das Werk nicht vollendet worden ist	485
Wallach's Hilfs-Tabellen für den chemisch-analytischen Unterricht . . .	487
Siegfried Stein läßt auf Kekulé's Anregung Gewichte und Maßstäbe aus Bergkrystall herstellen und versucht, Ammoniak synthetisch zu gewinnen	488
Wissenschaftliche Arbeiten 1879 bis 1885. Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid; mit Hugo Schrötter. Synthese der Citronensäure. Vorläufige Mitteilung. — Darstellung der Maleinsäureäther und ihre Umlagerung in Fumarsäureäther; von Richard Anschütz. — Ueber Tanatar's Dioxyfumarsäure und Trioxymaleinsäure; mit Richard Anschütz. — Kekulé's Erholungsreise mit R. Anschütz, März 1882	489
Kekulé's Arbeiten zur experimentellen Lösung des Benzolproblems: Einleitung und Uebersicht. Ueber das sog. Chloraceten und die polymeren Modifikationen des Aldehyds; mit Th. Zincke. Weitere Erfahrungen über den sogenannten „Vorlauf“ der Spiritusfabrikation. Zur Kenntnis des Formaldehyds. Ueber einige Kondensationsprodukte des Aldehyds. Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Konstitution des Benzols (Oszillationstheorie). — Ueber die Ladenburg'sche Benzolformel; von van't Hoff. Ueber die physikalische Möglichkeit der neusten Hypothese Kekulé's über das Benzol; von Aug. Michaelis. Ueber die Möglichkeit mehrerer Strukturformeln für dieselbe chemische Verbindung (Tautomerie); von Conrad Laar. — Kondensation von Aldehyd unter Wasseraustritt. Kondensationsprodukte des Aldehyds; Crotonaldehyd. — Beiträge zur Kenntnis des Mesityloxyds und Phorons; von Ludwig Claisen. — Theoretische Betrachtungen über die Wirkung von Kondensationsmitteln und über ihre Rolle bei der chemischen Tätigkeit der Pflanzen. Crotonsäure. Kondensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme: Butylenglykol. Ueber die Konstitution der Allylverbindungen; mit Albert Rinne. — Kondensationen der Aldehyde mit Acetessig- und Malonsäureäther; von L. Claisen. — Synthese des Pseudocumols und des 2,4-Diisopropyl-toluols; von Ph. Barbier und L. Bouveault. — Kondensationsreaktionen α,β -ungesättigter Aldehyde. Benzolringbildungen; von Hans Meerwein	494
Zur Geschichte der Benzoltherorie	540
Zur Geschichte der Valenztheorie	554

	Seite
<i>Die Carboxytartronsäure</i> und ihre Bedeutung für das Benzol (mit Hugo Schrötter). — Ueber die Konstitution des Tartrazins; von R. Anschütz. Ueber eine neue Bildungsweise des Hydantoïn; von R. Anschütz. Ueber den Dioxobernsteinsäureester; von R. Anschütz und Emilio Parlato. Ueber isomere Osazone des Dioxobernsteinsäureäthylesters; von R. Anschütz und Hermann Pauly	569
<i>Ueber die Trichlorphenomalsäure</i> - und die Konstitution des Benzols; mit Otto Streckler. — Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole; von Th. Zincke. Eine direkte Benzolringsspaltung ohne Abbau gefunden von Gustav Schultz, aufgeklärt von Hermann Pauly, R. Gilmore und G. Will	588
Die letzten Lebensjahre Kekulé's 1885 bis 1896.	
<i>Wissenschaftliche Arbeiten:</i> Ueber einige zweckmäßige Apparate; mit R. Anschütz. Ueber eine chemische Wage für Wägung bei konstanter Belastung. Ozonisationsrohr aus Glas. Pyrosynthese des Thiophens. Ueber Orthoamide des Piperidins; mit Julius Buß. Zur Kenntnis des Formaldehyds (vgl. S. 503). Ein Ausspruch Kekulé's über Experimental-Kritik	603
<i>Erlebnisse im letzten Jahrzehnt.</i> Kekulé's Mitwirkung bei Patentstreitigkeiten. Kekulé wird 1886 zum Präsidenten der Deutschen Chemischen Gesellschaft gewählt. Im August 1886 nimmt Kekulé an dem 500jährigen Jubiläum der Ruperto Carola zu Heidelberg, im September an der Naturforscherversammlung in Berlin teil. F. W. Findig „Zur Konstitution des Benzols“. Kekulé's Marmorbüste von Albert Küppers. Feier von Kekulé's 60. Geburtstag	608
Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen Instituts	615
<i>Das 25jährige Jubiläum der Aufstellung der Benzoltheorie.</i> Kekulé wird von Angeli für die Nationalgalerie gemalt. Kekulé's Rede am 10. März 1890 in der Deutschen Chemischen Gesellschaft „Ueber die Konstitution des Pyridins“. Die Feier am 11. März 1890 im Saal des Berliner Rathauses: Rede von A. W. von Hofmann, Rede von Adolf von Bayer, Adressen von Akademien und gelehrten Gesellschaften, Rede von Körner, Rede von Glaser, Dankrede von Kekulé. Festmahl in dem Saal der Gesellschaft der Freunde. Kekulé wird durch die Verleihung des Kronenordens II. Klasse und des Maximiliansordens ausgezeichnet	615
<i>Das 50jährige Stiftungsfest der Chemical Society in London.</i> Odling über Kekulé's wissenschaftliche Leistungen	628
Briefwechsel mit Volhard, der Kekulé's Rede „Ueber die Konstitution des Pyridins“ für die Annalen haben möchte, und die Rekonstruktion dieser Rede von Kekulé und R. Anschütz	629
Der Tod von August Wilhelm von Hofmann am 5. Mai 1890	641
<i>Das 25jährige Bonner Professor-Jubiläum</i> Kekulé's am 1. Juni 1892	642
Kekulé erhält den Orden pour le mérite, 12. Juni 1893	643

	Seite
Kekulés Abstammung von dem alten böhmischen Adelsgeschlecht der Kekule von Stradonitz. Der Adel wird anerkannt und als preußischer Adel erneuert von König Wilhelm II. von Preußen. Das Wappen der Kekule von Stradonitz	643
Kekulés <i>letzte Krankheit und sein Tod</i> am 13. Juli 1896. Kekulés Totenmaske. Kekulés Grabdenkmal auf dem Friedhof zu Poppelsdorf von Küppers	647
<i>Das Kekulé-Denkmal in Bonn</i> von Hans Everding; enthüllt am 9. Juni 1903	650
<i>Das August Kekulé-Zimmer</i> in dem chemischen Institut der technischen Hochschule zu Darmstadt, eingeweiht auf der Tagung der Ernst-Ludwigs-Hochschulgesellschaft am 25. Juni 1927 mit einem Vortrag von Richard Anschütz: Kekulé, seine Beziehungen zu Darmstadt und sein Wirken	653

A n l a g e n.

Anlage 1. August Kekulés Prima-Zeugnis, Herbst 1847	657
Anlage 2. August Kekulés Maturitätszeugnis vom 21. Sept. 1847	658
Anlage 3. Programm des Oratorisch-musicalischen Actus im Großherzoglichen Gymnasium zu Darmstadt den 14. Sept. 1847	659
Anlage 4. Gesuch an das Großherzogliche Ministerium des Inneren (in Karlsruhe) um Erteilung der <i>venia legendi</i> . Heidelberg, 12. Jan. 1856	663
Anlage 5. „Curriculum vitae“ Kekulés	664
Anlage 6. Verzeichnis der von Kekulé in Gießen, Darmstadt und Paris gehörten Vorlesungen	665
Anlage 7. Dr. W. Odling, On the Constitution of the Hydrocarbons	667
Anlage 8. Comptes rendus des séances du Congrès international des chimistes réuni à Karlsruhe le 3, 4 et 5 septembre 1860	671
Anlage 9. Wortgetreue Vorbereitung Kekulés zu seiner Rede in der ersten Sitzung des internationalen Kongresses in Karlsruhe 1860	689
Anlage 10. Brief von D. Mendelejeff vom $\frac{28. \text{ Juni}}{10. \text{ Juli}}$ 1883 an Kekulé	692

Verzeichnis der Abbildungen.

Die Tafeln sind besternt.

	Seite		Seite
Titelbild aus dem Jahr 1890*.		34. Heinrich Wieland	93
1. Johann Wilhelm Kekulé	1	35. William Odling	97
2. Philippine K. Kekulé geb. Coester	1	36. Archibald Scott Couper	129
3. Kekulés Vater	2	37. Heidelberger Gruppenbild II*	136
4. Gruppenbild der Familie Kekulé, Schattenriß	3	38. Gent	139
5. Kekulés Vaterhaus*	4	39. Jean Servais Stas	140
6. Forsthaus Mitteldick	5	40. Adolph Wurtz	149
7. Kekulés Zeichnung von dem Heidelberger Schloßhof*	8	41. Sainte-Claire Deville	153
8. Friedrich Moldenhauer	13	42. Agostino Vicente Lourenço.	154
9. Theodor Fleitmann	14	43. Carl Schorlemmer	165
10. Adolph Strecker	15	44. George Carey Foster	166
11. Carl Eugen Thiel	16	45. Louis Pasteur	172
12. Reinhold Hoffmann	17	46. Heinrich Debus	181
13. Heinrich Will	21	47. Karl Weltzien	184
14. Justus v. Liebig	23	48. Stanislaw Cannizzaro	199
15. Hermann Kopp	24	49. Kekulé-Karikatur von Carjat*	200
16. Karl Kekulé (Charles)	25	50. Lothar Meyer	202
17. Jean Baptiste Dumas	26	51. Marcelin Berthelot	203
18. Auguste Cahours	27	52. Alexander Butlerow	217
19. Anselme Payen	28	53. Eduard Linnemann	231
20. Charles Gerhardt	29	54. Hans Hübner	233
21. Adolf von Planta	30	55. Stephanie Drory*	234
22. Reichenau	32	56. August Kekulé*	234
23. Hugo Müller	40	57. Wilhelm Moldenhauer	248
24. John Stenhouse	41	58. Hermann Wichelhaus	249
25. Alexander Williamson	42	59. Théodore Swarts	250
26. Edward Divers	51	60. Genter Gruppenbild*	272
27. Darmstädter Gruppenbild*	58	61. Alexander Crum Brown	292
28. Robert Bunsen	62	62. Joseph Loschmidt	298
29. Heidelberger Gruppenbild I*	64	63. James Dewar	358
30. Adolf v. Baeyer	67	64. Hans Meerwein	361
31. Nikolaus Friedreich	83	65. Karl Gustav Bischof	364
32. Roland Scholl	92	66. August Wilhelm v. Hofmann	366
33. John Ulric Nef	92	67. August Kekulé, März 1866	369
		68. Hans Landolt	372
		69. Bonner chemisches Institut*	374
		70. Wilhelm Hartwig Beseler	376

	Seite		Seite
71. Rudolph Clausius	379	95. Conrad Laar	514
72. Heinrich Geißler	382	96. Ludwig Claisen	519
73. Thomas Edward Thorpe	386	97. Albert Rinne	530
74. Anton Bettendorff	395	98. Edward Frankland	561
75. Friedrich Mohr	396	99. Ludwig Barth von Barthenau	571
76. Theophil Engelbach	397	100. Hugo Schrötter	576
77. Wilhelm Dittmar	399	101. Otto Strecker	589
78. Bonner Institutsgarten*	412	102. Ludwig Carius	590
79. Bonner Gruppenbild*	414	103. Hermann Pauly	601
80. August Kekulé 1873	416	104. Albert Küppers	614
81. Norderweiterungsbau	416	105. Kekulé-Büste*	614
82. Walther Spring 1890	430	106. Heinrich Klinger	615
83. van't Hoff 1873	437	107. Angelis Kekulé*	616
84. Julius Brecht	456	108. Jacob Volhard	630
85. Antoine Franchimont	459	109. Eduard Pflüger	644
86. Rudolph Fittig	467	110. Stephan Kekule von Strado-	
87. Victor v. Richter	469	nitz	645
88. Hermann Kolbe	478	111. Totenmaske*	648
89. Prinz Wilhelm v. Preußen	484	112. Grabdenkmal*	650
90. Gustav Schultz	485	113. Kekulé-Denkmal in Bonn*	650
91. Richard Anschütz	492	114. Hans Everding	651
92. Adolph Claus	507	115. Relief am Kekulé-D. in Bonn*	652
93. Albert Ladenburg	507	116. August Kekulé - Zimmer in	
94. August Michaelis	512	Darmstadt*	654
		Faksimile von Kekulé's Brief an Wurtz S. 148	

Abkürzungen.

- A. oder Liebigs Annalen od. Ann. Chem. Pharm.: Annalen der Chemie und Pharmazie von Justus v. Liebig.
- A. ch. oder Ann. ch. phys. oder Ann. de Ch. et de Ph.: Annales de Chimie et de Physique.
- A. K.-Z.: August Kekulé-Zimmer in Darmstadt.
- Arch. Pharm.: Archiv für Pharmazie.
- B. oder Ber. der deutsch. ch. Ges.: Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft.
- Bl. oder Bull. soc. chim.: Bulletin de la Société Chimique de Paris.
- Bull. Acad. Roy. Belg.: Bulletin de l'Académie Royale de Belgique.
- Chem. Centralbl.: Chemisches Centralblatt.
- Chem. Soc. Qu. Journ.: Quarterly Journal of the Chemical Society.
- Compt. rend.: Comptes rendus de l'Académie des Sciences.
- Compt. red. tr. ch. p. L. et G.: Comptes rendus des travaux de chimie par MM Aug. Laurent et Charles Gerhardt.
- G.: Gazzetta Chimica Italiana.
- J. oder Jahresb. f. Ch.: Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie.
- J. ch.: Journal of the Chemical Society.
- J. f. pr. Ch. oder J. pr. Chem. oder Journ. f. pr. Ch.: Journal für praktische Chemie.
- Phil. Mag.: Philosophical Magazine.
- Pogg. A. oder Pogg. Ann. oder Ann. d. Physik: Annalen der Physik und Chemie von Poggendorff.
- Pogg. Hdw.: Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch.
- Proc. Roy. Soc. Edinburgh: Proceedings of the Royal Society of Edinburgh.
- N. G. N. H.: Sitzungsberichte der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur und Heilkunde.
- Z. f. Ch. oder Zeitschrift f. Ch.: Zeitschrift für Chemie; N. F.: Neue Folge.
-

Die Jugendzeit

Friedrich August Kekulé wurde am 7. September 1829 in Darmstadt, der Heimat von Justus v. Liebig, geboren. Ein ebenso geistreicher Universitätslehrer als genialer Forscher übte Liebig den mächtigsten Einfluß auf seine Zuhörer aus. In Liebigs Vorlesungen erwachte Kekulé's Neigung zur Chemie, in der er später so Großes leistete.

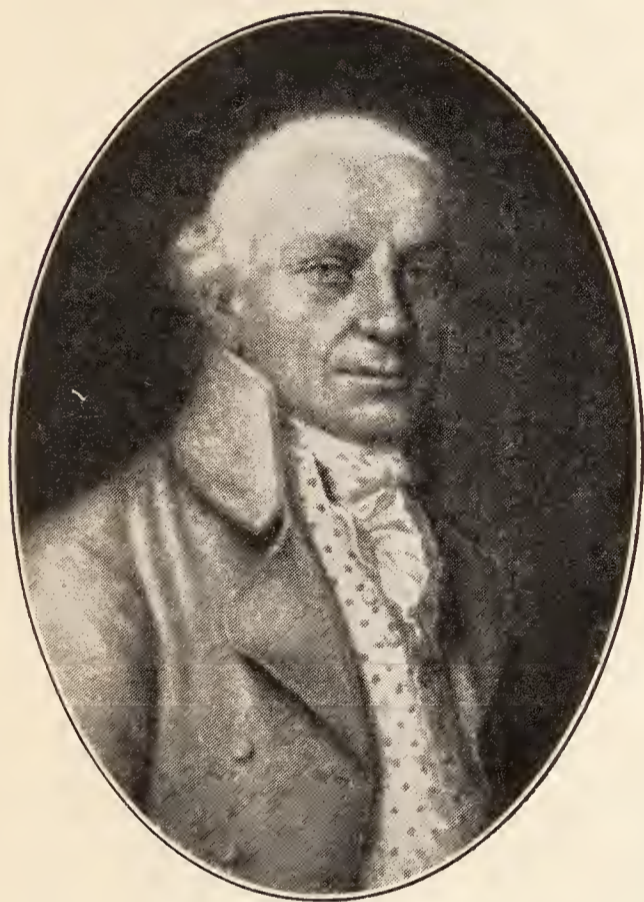


Abb. 1. Aug. Kekulé's Großvater
Johann Wilhelm Kekulé,
landgräflich hessischer Rat und
Kammersekretarius.



Abb. 2. Aug. Kekulé's Großmutter
Philippine Katharine Coester,
Ehefrau von
Johann Wilhelm Kekulé.

Lernen wir zunächst die Familie und die Umgebung etwas genauer kennen, in der August Kekulé aufwuchs. Er stammte aus einer angesehenen hessischen Beamtenfamilie. Sein Großvater Johann Wilhelm Kekulé, geb. 14. März 1735 zu Darmstadt, landgräflich hessischer Rat und Kammersekretarius, war seit dem 12. Juli 1772 mit Philippine Katharine Coester, geb. 13. Aug. 1741 zu Zweibrücken, verheiratet. Photographien — Abb. 1 und 2 — der im August Kekulé-Zimmer der techni-



Abb. 3. Aug. Kekulé's Vater.

sehen Hochschule zu Darmstadt befindlichen sorgfältig gemalten Pastellbilder lassen Gesichtsformen und Züge erkennen, die sich bei dem berühmten Enkel wiederfinden.

Sein Vater Ludwig Karl Emil Kekulé war als Oberkriegsrat Mitglied des Oberkriegs - Kollegiums, der obersten militärischen Verwaltungsbehörde, in dem der Landesfürst den Vorsitz führte. Auf dem nebenstehenden Bilde¹⁾, nach einer 1804 von einem unbekanntem Künstler herrührenden Kreidezeichnung, macht er den Eindruck eines vornehmen und gescheiten Mannes. Kekulé's Vater war zweimal verheiratet, in erster Ehe mit Susanna Siebert,

einer Tochter des Kaufmanns Siebert in Darmstadt und nach deren Tode mit Margarethe Seyb, seiner Haushälterin²⁾. Das älteste Kind erster Ehe Johannette, geb. am 13. April 1808, verheiratete sich später mit dem Hofgerichtsrat Weis. Darauf folgte ein Sohn Karl, der als Kaufmann nach London ging, dort in jungen

¹⁾ Das Original, 60 zu 40 cm groß, befindet sich im August Kekulé-Zimmer der technischen Hochschule zu Darmstadt.

²⁾ Maria Margarethe Seyb, am 11. Mai 1773 in Darmstadt geboren, war die Tochter des Zollverwalters und Mehlwageschreibers Peter Jacob Seyb zu Darmstadt, eine Enkelin des fürstlich Leiningenschen Schultheiß zu Gundernheim Johann Philipp Seyb. Ihre Mutter war dreimal verheiratet, zuerst mit dem Hofmedicus Dr. med. Heinrich Lichtenberger zu Zwingenberg, nach dessen Tode mit Johann Kaspar Barthel, Zollverwalter und Mehlwageschreiber zu Darmstadt (4. April 1780) und in dritter Ehe (16. Nov. 1783) mit dessen Amtsnachfolger Peter Jakob Seyb.

Jahren ein großes Vermögen erwarb und seinem begabten Stiefbruder August die ausländische Universitätsausbildung erleichterte. Aus zweiter Ehe stammte ein Sohn Emil, geboren den 6. Juli 1828, der nachmals Kreisrat in Oppenheim wurde, in Heidelberg hochbetagt starb und dem ich für manche mir mitgeteilte Erinnerungen zu besonderem Danke verpflichtet bin. Um ein Jahr jünger ist unser



Abb. 4.

Friedrich August Kekulé; das jüngste Kind dieser Ehe, eine Tochter Mimi, geboren den 24. September 1831, war die Gattin des Sanitätsrats Knoblauch zu Frankfurt a. M. Zwischen den Geschwistern bestand eine das ganze Leben hindurch währende innige, verwandtschaftliche Zuneigung. Besonders gern hatte August Kekulé seine Schwester Mimi, er war der Taufpate des zweiten Sohnes August des Knoblauch'schen Ehepaares, der ihm auffallend glich. Das einzige Bild von August Kekulé aus seiner Kinderzeit ist ein

Schattenriß (Abb. 4). Das im August Kekulé-Zimmer der technischen Hochschule befindliche Original¹⁾ zeigt unter den Eltern die Kinder August, Mimi und Emil. Freilich läßt sich nicht mit völliger Sicherheit feststellen, welcher der beiden Söhne August ist. Ich halte den linksstehenden für August, des edleren Profils halber. Auch von Kekulés Mutter ist kein anderes Bild vorhanden als dieser Schattenriß. Die photographische Nachbildung läßt freilich die Zeichnung des Haares und der Kleidung nicht erkennen, die der Künstler in das Original eingezeichnet hat.

Bei dem beträchtlichen Altersunterschied der Kekulé'schen Kinder erster und zweiter Ehe fanden sich August und Emil Kekulé in der Schule zusammen mit den beiden Söhnen ihrer Stiefschwester Hannchen Weis. Der eine dieser Söhne Ludwig Weis²⁾ erwarb sich durch seine philosophischen Schriften einen geachteten wissenschaftlichen Namen und ich verdanke ihm eine Reihe wertvoller Mitteilungen über August Kekulé.

Seine Vornamen erhielt unser Kekulé von seinem Paten Friedrich August Balsler, Geheimrat und Direktor der Staatsschuldentilgungskasse, einer der Freunde des Vaters, der früher, wie dieser, dem Oberkriegs-Kollegium angehört hatte.

Kekulés Vater besaß in der breiten Neckarstraße in Darmstadt, von der man nach Süden bei klarem Wetter den Frankenstein vor sich liegen sieht, das stattliche Haus Nr. 19 mit 7 Fenstern Front, das jetzt eine Gedenktafel als August Kekulés Geburtshaus kennzeichnet. Erdgeschoß und erster Stock waren vermietet, im zweiten Stock wohnte der Hauseigentümer. An das Haus schloß sich ein wohlgepflegter, großer Garten, in dem Kekulés Vater in seinen Erholungsstunden eine ausgedehnte Rosenzucht betrieb. Durch die Hügelstraße von Haus und Garten getrennt, liegt nach Süden zu die „Cheveauxlegers“-Kaserne, die spätere Dragoner Kaserne. In dem Nachbarhaus wohnte damals der Graf von Görlitz. Die Hügelstraße war im Osten von einem

¹⁾ Das in einem vergoldeten Rahmen gefaßte Original besaß Emil Kekulé, und nach dessen Tod Kekulés Patenkind, der Geh. Medizinalrat Dr. med. August Knoblauch in Frankfurt a. M., dessen Witwe es dem August Kekulé-Zimmer stiftete. (A.)

²⁾ Geb. 5. August 1830 zu Fürth im Odenwald, gest. 15. August 1913 zu Darmstadt; vgl. den Nachruf auf Ludwig Weis von Stadtbibliothekar Karl Noack in der Wochenbeilage der „Darmstädter Zeitung“ 8, 167, 168 Nr. 42 vom 18. 10. 1913 und 189—191 Nr. 48 vom 29. 11. 1913. (A.)



Abb. 5. August Kekulé's Geburtshaus.

Gartengrundstück geschlossen, durch das ein schmaler, von Holzwänden an beiden Seiten eingeschlossener Fußweg zu dem Ludwig-Georgs-Gymnasium führte. Jetzt ist die Straße längst durchgebrochen und man sieht an ihrem Ostende einen Teil des alten in der Karlsstraße liegenden Gymnasiumsbaues vor sich. Nach Westen führte sie bald in die Anlagen, die sich dort dem, vor einigen Jahren einen Kilometer weiter nach Westen verlegten, Schienenstrang der Main-Neckar-Eisenbahn entlang erstreckten. Auf der anderen Seite der Bahnlinie dehnte sich der sandige



Abb. 6. Forsthaus Mitteldick.

Exerzierplatz aus, mit einer Lindenallee auf der Nord- und einer Pappelallee auf der Südseite. Von da gelangte man durch den großherzoglichen Holzhof in die sogenannte „Scheppelallee“, die ihren Namen phantastisch gewundenen Kiefern verdankt. Der alte Exerzierplatz ist nach Westen von ausgedehnten Kiefernwaldungen begrenzt, die von geraden Schneisen durchschnitten werden, vortrefflichen Reitwegen, auf denen allerdings der Fuß des Wanderers oft im Sande versinkt. Von Südosten bis Nordosten ist dagegen die Stadt in weitem Bogen von Laubwäldern umspannt. Wundervolle, abwechslungsreiche Forste mit alten Eichen- und Buchenbeständen, mit sonnigen, feuchten,

üppigen Waldwiesen durchsetzt, teils des Schwarz- und Rotwilds halber eingehegt, teils offen; sie krönen die letzten sanften Hügelketten, in die der Odenwald in der Gegend von Darmstadt ausläuft. Von klein auf durchstreifen die Darmstädter ihre Wälder, die jetzt durch elektrische Bahnlinien so bequem zu erreichen sind. In diesen Wäldern entwickelt sich der Sinn für Naturbetrachtung und die innige Heimatsliebe, die uns Darmstädter mit unserer zu Unrecht verschrieenen Vaterstadt verbindet.

Wie gern erinnerte sich in späteren Jahren Kekulé seiner Kinderzeit, an die weiten Waldwanderungen mit begabten Altersgenossen, an seine Schmetterlingssammlung und Schmetterlingszucht, an die eifrig betriebenen botanischen Studien. Seine Genossen waren dabei hauptsächlich sein älterer Bruder Emil und die beiden fast gleichaltrigen Stiefneffen Weis. Dazu kam, daß auf dem Messeler Forsthaus der Bruder von Kekulé's Vater als Forstmeister saß, dessen Sohn Oberförster auf der im Gerauer Wald gelegenen Mitteldick war. Kekulé's Skizzenbuch¹⁾ ist die Bleistiftzeichnung der damaligen unansehnlichen Oberförsterei Mitteldick entnommen. Die Verwandten nahmen nach den weiten Wanderungen den fröhlichen Neffen und Vetter auf's gastfreundlichste bei sich auf. Die etwas älteren Cousinen Susanna, Karoline und Adelheid Kekulé, bei denen ich als Polytechniker anfangs der siebziger Jahre in Bessungen bei Darmstadt wohnte, erzählten mir öfter von alten Zeiten. Sie hatten an ihrem jungen Vetter August die witzige, muntere Art sich zu unterhalten, bewundert, seine Neigung zur belehrenden Auseinandersetzung und sein liebenswürdiges Wesen.

In seinen Kinderjahren war Kekulé von zarter Gesundheit. Er litt oft an Erkältungen und bedurfte auch in der Schule längere Zeit der Schonung. Da das Großherzogliche Ludwig-Georgs-Gymnasium, das fast alle Beamten und Offizierssöhne zu besuchen pflegten, damals keine Vorbereitungsklassen hatte, so empfingen August und sein Bruder Emil ihre erste Schulbildung in dem ausgezeichnet geleiteten Privatinstitut von Heinrich Schmitz, das sich damals in der Waldstraße befand, nicht weit von dem Kekulé'schen Hause entfernt. Besonders trefflich war der von dem Institutsleiter selbst erteilte Unterricht in Naturkunde und Mathematik. Heinrich Schmitz war ein gediegener Pädagoge von Achtung und Gehorsam einflößendem Auftreten. Seine Art, die Schüler zu selbständigem Auffinden geometrischer Beweise anzuregen, war, wie ich aus eigener Erfahrung versichern kann, nicht leicht zu

¹⁾ Es befindet sich im August Kekulé-Zimmer.

übertreffen. Der neben dem Schulhause gelegene geräumige, mit Turngeräten gut ausgestattete Schulhof bot in den Zwischenpausen Gelegenheit zu körperlicher Bewegung, auf die Schmitz großen Wert legte. 12 Jahre alt, trat dann August Kekulé gleichzeitig mit seinem Bruder Emil in das Gymnasium ein, er kam nach Sexta, unsere jetzige Untertertia, sein Bruder nach Quinta, unsere jetzige Obertertia.

Für August Kekulé bot die Schule keine Schwierigkeit im Gegensatz zu Justus Liebig. Wobei ich im Vorübergehen darauf hinweisen will, daß Liebig schon auf der Schule nicht nur seinen Entschluß, Chemiker zu werden, gefaßt hatte, sondern sich schon so angelegentlich mit Chemie beschäftigte, daß darunter naturgemäß die Leistungen in den Schulfächern leiden mußten. Kekulé hatte zwar von klein auf sehr viel Interesse für Naturwissenschaft jeder Art, aber er hatte keineswegs eine ausgesprochene Neigung für Chemie verraten. Immerhin heißt es in seinem Klassenzeugnis vom Herbst 1847¹⁾: „Chemie. Zeigte reges Interesse und lobenswerten Fleiß, besitzt auch in Experimenten Gewandtheit.“

Seine leichte Auffassungsgabe war mit einem selten guten Gedächtnis gepaart. Aufmerksam im Unterricht, genügten ihm meist die Zeitschnitzel auf dem Wege zur Schule und in Zwischenpausen zur Bewältigung von Aufgaben, die große Ansprüche an das Gedächtnis stellten, das sich bei ihm zu einem außerordentlich zuverlässigem Rüstzeug ausbildete. So erzählte mir Kekulé, daß er einst in Prima aufgefordert, seinen deutschen Aufsatz vorzulesen, ein vor ihm liegendes leeres Schreibheft aufgeschlagen und über das von ihm genau überlegte Thema, scheinbar lesend, einen Vortrag gehalten habe. Diese Arbeitsweise bildete sich bei Kekulé immer mehr aus, erst im Kopf ein Thema völlig zu überlegen und dann das Ergebnis der Überlegung aus dem Gedächtnis niederzuschreiben. Daher kam es, daß seine Briefe und Entwürfe, oft fast ohne jede nachträgliche Verbesserung, niedergeschrieben sind. Man sieht leicht ein, wie sehr eine solche Ausbildung des Gedächtnisses auch dem späteren akademischen Lehrer zugute kommen mußte, der nach der Form nicht mehr zu suchen brauchte. Schon in früher Jugend fiel bei Kekulé das Lehrbedürfnis auf, das sich auch in seinen späteren Jahren stets unaufdringlich in der Unterhaltung bemerkbar machte. Nichts aber zwingt so, sich selbst völlig klar über die Lösung einer Aufgabe zu werden, als der Zwang einen anderen darüber zu belehren.

¹⁾ Anlage 1.

Sein vertrautester Freund unter seinen vielen tüchtigen Schulkameraden war Friedrich Hallwachs, einer der alle durch lebhaften Verstand ausgezeichneten Söhne des mit Kekulé's Vater befreundeten Geheimen Staatsrats.

Über Kekulé's Leistungen auf dem Gymnasium gibt sein ausgezeichnetes Maturitätszeugnis¹⁾ Auskunft. Aus ihm geht hervor, daß Kekulé vom Lernen der griechischen Sprache entbunden war. In dem damals unter der Leitung des tüchtigen Philologen und Pädagogen Dilthey stehenden Ludwig-Georgs-Gymnasium wurde in wahrhaft humaner Weise auf derartige Wünsche der Eltern Rücksicht genommen. Kekulé's zarte Gesundheit in seinen Knabenjahren war die Ursache, daß man ihm nicht neben dem Lateinischen das Lernen des Griechischen zumuten wollte. Dabei fiel Kekulé das Erlernen fremder Sprachen sehr leicht, so leicht, daß er in den höheren Gymnasialklassen sich an dem nicht obligatorischen Unterricht im Englischen und Italienischen mit großem Eifer und bestem Erfolg beteiligte.

Im Kreise seiner Familie und deren Freunde erregte dagegen eine Gabe Kekulé's am meisten Aufsehen, die keinen Gegenstand der Maturitätsprüfung bildete, im Maturitätszeugnis nicht erwähnt ist und die doch mitbestimmend war für die Wahl des Berufes, dem er sich nach dem Verlassen des Gymnasiums zuwenden sollte. Kekulé zeichnete auffallend schön, eine Kunst, in der übrigens auch sein Bruder Emil recht Anerkennenswertes leistete. Im Gymnasium erteilte der tüchtige Kupferstecher Ernst Rauch den fakultativen Zeichenunterricht, an dem die beiden Kekulé's eifrig teilnahmen. Wie sehr Rauch mit seinem Schüler August Kekulé zufrieden war, geht aus dem Klassenzeugnis hervor, das Kekulé Herbst 1847 in der Prima erhielt²⁾. Dort heißt es am Schlusse: „Zeichnen: Fleiß und Leistungen entsprechen seinen seltenen Fähigkeiten in hohem Grade.“

Aus dieser Zeit stammt eine große getonte Zeichnung Kekulé's vom Heidelberger Schloßhof³⁾, die mit der größten Sorgfalt ausgeführt, und ein Aquarell, auf dem eine Italienerin dargestellt ist. Als mir Kekulé einst diese mich lebhaft interessierenden Bilder auf meine Bitte zeigte, erzählte er mir folgendes: Rauch habe ihm mehrfach die Zeichnung des Gesichtes der Italienerin ausgewischt, mit der Bemerkung: „So sieht sie

¹⁾ Anlage 2.

²⁾ Anlage 1.

³⁾ Das Original, 60 zu 40 cm groß, befindet sich im August Kekulé-Zimmer.



Abb 7. Heidelberger Schloßhof.

auf der Vorlage nicht aus.“ Bis er auf einmal rief: „Jetzt sehe ich erst, wen Sie gezeichnet haben, das ist ja Fräulein J. M.“; ein junges Mädchen mit dunklem Teint, für die sich Kekulés leicht entzündliches Herz wohl damals begeistert hatte. Dann sah ich bei ihm auch ein Skizzenbuch mit reizenden Landschaftszeichnungen¹⁾, die er einst auf einer Ferienwanderung durch das Lahntal angefertigt hatte, und dem ich auch die Zeichnung des Forsthauses Mitteldick entnommen habe.

Kekulés Schulzeit fand ihren Abschluß mit einem: „Oratorisch-musikalischen Aktus im Großherzoglichen Gymnasium zu Darmstadt, Dienstag, den 14. September 1847“, dessen Programm²⁾ er aufgehoben hatte. Auf ihm hielt Kekulé eine Rede in italienischer Sprache über „*Virgils Unterwelt und Dantes Hölle.*“

Aus Kekulés Maturitätszeugnis geht hervor, daß er mit der Note 1 als der vierte unter 32 Mitschülern das Gymnasium verließ, von allen seinen Lehrern anerkannt als einer der Begabtesten seines Jahrganges.

Kekulés körperliche Entwicklung hatte mit der geistigen Schritt gehalten. Aus dem schwächlichen zarten Knaben war ein kräftiger, stattlicher Jüngling geworden, 7 hessische Fuß (175 cm) hoch, wie ich einem militärischen Urlaubspaß aus dem Jahre 1850 entnehme. Bei breiter Brust war er schlank gebaut, ein gewandter Turner, ausdauernder Fußgänger und unermüdlicher Tänzer. Schwarzes, lockiges Haar umrahmte sein gescheites Gesicht, dem hellgraublaue, eindringliche Augen und ein ausdrucksvoller Mund einen besonderen Reiz verliehen. Durch seine glänzende Unterhaltungsgabe wurde er leicht zum Mittelpunkt eines geselligen Kreises, den er denn auch zuweilen durch seine taschenspielerischen und schauspielerischen Künste unterhalten haben mag. Dagegen ging ihm jede musikalische Begabung ab.

Noch ehe August Kekulé das Gymnasium verließ, ereignete sich in unmittelbarer Nachbarschaft des Kekulé'schen Hauses am 13. Juni 1847 der Mord der Gräfin Görlitz durch ihren Kammerdiener Johannes Stauff. Zwei und ein halbes Jahr später hatte diese Schandtat einen Prozeß zur Folge, in dem August Kekulé als Zeuge auftrat, worauf ich in dem nächsten Abschnitt näher eingehen werde.

¹⁾ Befindet sich im August Kekulé-Zimmer.

²⁾ Anlage 3.

Die Lehr- und Wanderjahre

Die Universitätszeit.

Die ersten beiden Semester in Gießen:

Wintersemester 1847/48, Sommersemester 1848.

Als sich August Kekulé rüstete, die Universität Gießen zu beziehen, lag eine sorglose, glückliche Jugendzeit hinter ihm. Aufgewachsen in einer angesehenen Familie, umgeben von der Liebe seiner Eltern und Geschwister, zurückblickend auf eine erfolgreiche Schulzeit, selbst von fröhlichem Gemüt, war er von zuversichtlichem Selbstvertrauen erfüllt. Freilich hatte er kurz vor Vollendung seiner Gymnasialstudien seinen Vater verloren, dem seine sämtlichen Kinder nur Freude bereitet hatten. Die wirtschaftliche Lage der Familie hatte sich dadurch sehr verschlechtert. Die Pension des Vaters hatte ein behagliches Leben in dem damals sehr billigen Darmstadt gestattet, sie fiel jetzt weg und Vermögen war nicht viel da. Schon seit einem Jahr studierte sein Bruder Emil in Gießen Jurisprudenz. Im Wintersemester 1847—48 folgte ihm August, um Architektur zu studieren. Wie er zur Wahl dieses Faches kam, hat uns Kekulé selbst erzählt:

„Auf dem Gymnasium meiner Vaterstadt hatte ich mich namentlich in Mathematik und in der Kunst des Zeichens hervorgethan. Mein Vater, mit berühmten Architecten enge befreundet, bestimmte mich für das Studium der Architectur. Ueber die Lebensrichtung der Söhne entscheiden ja meistens die Eltern. Ich bezog also die Universität als studiosus architecturae und betrieb unter Ritgen's Leitung, mit anerkennenswerthem Fleiß Descriptivgeometrie, Perspective, Schattenlehre, Steinchnitt und andere schöne Dinge. Aber Liebig's Vorlesungen verführten mich zur Chémie und ich beschloß umzusatteln“¹⁾.

Daß sich Kekulé schon während der Schulzeit mit dem Gedanken, Architektur zu studieren, längst vertraut gemacht hatte, geht aus einer anderen Aeüßerung hervor, die ich ebenfalls hierher setzen will:

„Mein Vater selbst trieb aus Liebhaberei Architectur. Schon als Gymnasiast war ich in die Geheimnisse der Architectur eingeweiht wor-

¹⁾ Bd. II, 943.

den. In Darmstadt stehen noch mehrere Häuser, zu denen ich als Gymnasiast die Pläne gezeichnet habe. Ich habe mir mein Fach nicht selbst erwählt¹⁾. Als die mit dem Vater befreundeten Architekten nannte er M o l l e r²⁾ und K r o e n k e.

Von Anfang an ließ K e k u l é auf der Universität die Arbeit über der Geselligkeit nie außer Acht. Das zunächst ergriffene Studium der Architektur gefiel ihm ganz gut und von dem Vertreter dieses Faches von Hugo von Ritgen, bekannt als Wiederhersteller der Wartburg, fühlte er sich sehr angezogen. Aber im zweiten Studiensemester hörte er bei Justus von Liebig. Wie diese Vorlesungen auf Kekulé gewirkt haben, kann man aus der Sorgfalt entnehmen, mit der er sie ausarbeitete. Sein Collegheft „*Experimentalchemie*, vorgetragen von Prof. Dr. J. v. Liebig 1848“ ist erhalten. Er giebt darin in seiner feinen, vornehmen Schrift auf beinahe 350 Seiten, eine klare Darstellung der anregenden Art, wie J. v. Liebig lehrte. In diesen Vorlesungen reifte Kekulés Entschluß, umzusatteln und Chemie zu studieren. Noch hatte er in Liebigs Laboratorium nicht praktisch gearbeitet. Nicht die chemische Arbeit war es, die ihn in erster Linie anzog, sondern die Philosophie der Chemie. Die Aeüßerungen der chemischen Verwandtschaft oder Affinität der chemischen Elemente, die sich zu so wunderbaren chemischen Verbindungen miteinander vereinigen, übt auf Viele, die sie in reiferen Jahren kennen lernen, einen unwiderstehlichen Zauber aus. Dazu kommt der Zusammenhang der Chemie mit der Physik und mehr oder weniger der mit allen andern Naturwissenschaften, für die sie alle als Hilfswissenschaft von Bedeutung ist. Dies mag aus Liebigs Vorlesung Kekulé ganz besonders anreizend und verheißungsvoll entgegengetreten sein.

*Das Wintersemester 1848/49 auf der höheren Gewerbeschule
in Darmstadt.*

Als Kekulé in den Herbstferien seine Angehörigen mit seiner Sinnesänderung bekannt machte, traf er auf großen Widerstand und man gab ihm den dringenden Rat, doch bei dem ursprünglich ergriffenen Fach,

1) Bd. II, 948.

2) G e o r g M o l l e r war seit 1810 großherzoglich hessischer Hofbaumeister: er entdeckte in Darmstadt den Grundriß des Kölner Doms, baute in Darmstadt das Opernhaus, die katholische Ludwigskirche, die neue Kanzlei, das Kasino und zahlreiche Privathäuser. (A.)

der Architektur, zu bleiben, die ihm bei seinen glänzenden Anlagen zu diesem Berufe eine gesicherte Zukunft im Staatsdienste bot, statt sich der so wenig sichere Aussicht bietenden Chemie zuzuwenden.

Versucht man sich in jene Zeiten und den Kreis der kleinen süddeutschen Beamten- und Militärstadt Darmstadt zu versetzen, so wird man die unbehagliche Stimmung und die Besorgnis von Kekulé's Familie verstehen können, die die Wahl eines Berufes hervorrufen mußte, in dem es nur wenig Staatsstellen im kleinen Großherzogtum gab. Kamen doch nur die Lehrstellen der Chemie an der höheren Gewerbeschule in Darmstadt und an der Universität in Gießen, sowie die Münzmeisterstelle in Betracht. Dagegen bot das Studium der Architektur, zu dem Kekulé ganz unzweifelhaft vorzüglich veranlagt war, eine sichere Zukunft im Staatsdienst. Auch fehlte der kürzlich verstorbene Vater im Familienrate, der wohl rasch eine Entscheidung herbeigeführt hätte. Der Familienrat beschloß Kekulé im Winter 1848 auf 1849 in Darmstadt zurückzuhalten, damit er sich die endgültige Berufswahl noch einmal in Ruhe überlegen könne.

Von der politischen Unruhe der damaligen Zeit scheint Kekulé wenig ergriffen worden zu sein. Besonders in den Darmstädter Beamten- und Offiziersfamilien war unter der patriarchalischen Regierung keine Unzufriedenheit mit den heimischen Zuständen zu spüren. Noch in die Herbstferien des Jahres 1848 fiel am 18. September die blutige Unterdrückung des Aufbruches in Frankfurt, bei der die hessischen Truppen erfolgreich eingriffen. Das Kanonen- und Flintenfeuer hörte Kekulé auf der Försterei Mitteldick herüberschallen. Drei Jahre später sah er in Paris den Straßenkampf ganz aus der Nähe.

Erleichtert wurde Kekulé's Familie der Entschluß, August im Winter in der Vaterstadt zu behalten, durch die höhere Gewerbeschule, aus der später die technische Hochschule hervorging. Dort konnte Kekulé naturwissenschaftliche und mathematische Vorlesungen hören, auch war ein chemisches Unterrichtslaboratorium vorhanden. Kekulé fand sich denn auch mit dem vorläufigen Verzicht auf die Fortsetzung seiner Studien in Gießen ab und besuchte die damals unter der Leitung des Physikers Edmund J. Kulp¹⁾, eines ausgezeichneten Lehrers, blühende höhere Gewerbeschule. Bei Friedrich Moldenhauer²⁾

1) Pogg. Hdw. I, 1326.

2) Pogg. Hdw. II, 176.

hörte er Chemie und arbeitete analytisch chemisch. Neben ihm hatte Carl Eugen Thiel¹⁾ aus Osthofen seinen Arbeitsplatz, der mir erzählte:

Ich erinnere mich noch sehr genau, daß ich es vorzog mich an Kekulé zu wenden, statt an den Assistenten, weil mir seine Erklärungen und Rathschläge mehr zusagten, welche klarer, bestimmter und verständiger waren.

Daneben botanisierte Kekulé eifrig mit Schnittpahnen, dem Direktor des botanischen Gartens. Kekulé selbst teilte 1892 über die Art, wie er sich in diesem Winter beschäftigte, folgendes mit. „Mein erster Lehrer in Chemie war Moldenhauer, der Erfinder der Streichhölzer. Wir sehen, das sind so alte Zeiten, daß man die Reibhölzer noch nicht kannte. Es gab nur einfache Schwefelhölzer ohne Phosphor. Meine Mußstunden verbrachte ich in einem Kellerraum, um mich mit Modellen zu beschäftigen, Lehm zu knutschen. Einzelne Nachmittage brachte ich in der Werkstätte eines Drehers zu, um aus eigener Erfahrung ein Handwerk zu lernen“²⁾.



Abb. 8. Friedrich Moldenhauer.

(Original im Besitze seines Enkels Prof. Dr. Ing. Wilhelm Moldenhauer in Darmstadt.)

Die letzten vier Semester in Gießen:

Sommersemester 1849, Wintersemester 1849/50, Sommersemester 1850,
Wintersemester 50/51.

In dieser Zeit erkannte Kekulé's Familie, daß sein Entschluß, sich der Chemie zuzuwenden, unabänderlich war, und ermöglichte es ihm, im Sommersemester 1849 von neuem nach Gießen zu ziehen. Mit freudiger Begeisterung und rastloser Ausdauer wendete sich Kekulé unter

¹⁾ Pogg. Hdw. III, 1335.

²⁾ Bd. II, 949.



Abb. 9. Photographie von dem im Besitz seines Sohnes Komm.-Rat Theodor Fleitmann zu Bonn befindlichen Original des Jugendbildes von Theodor Fleitmann.

soviel ich weiß, Cameralia studirt) Assistent bei Liebig geworden. Es war dies im Herbst 1849. Kekulé war damals also 20 Jahre alt, nebenbei gesagt, $1\frac{1}{4}$ Jahre jünger als ich. Derselbe hörte bei mir analytische Chemie, während er im Liebig'schen Laboratorium praktisch arbeitete. An einem ambulanten Examinatorium, welches ich als Assistent des Laboratoriums eingerichtet hatte, nahm Kekulé den regsten Antheil und fehlte nie. Obschon seine Vorkenntnisse in Chemie sehr mangelhaft waren, so überholte er doch sehr rasch die übrigen Laboranten des Laboratoriums und ich beschäftigte mich mit Vorliebe mit dem höchst begabten Schüler. Es führte dies später sogar zu einem unangenehmen Zerwürfnis mit Liebig, der mir vorwarf, daß ich mich zu viel mit der Leitung der Arbeiten seiner Schüler beschäftige, wobei das Beispiel mit Kekulé mir besonders vorgehalten wurde. Der Vorwurf war meines Erachtens ein ungerechter insofern, als Liebig zu jener Zeit, infolge häufigen Unwohlseins, sehr selten in's Laboratorium kam und der strebsame Kekulé mich fortwährend um meine Belehrung und Unterstützung bei seinen Arbeiten anging.

Leitung des Assistenten Dr. Theodor Fleitmann¹⁾ den analytisch chemischen Arbeiten zu. In dem letzteren Gelehrten, dem späteren Schöpfer der deutschen Nickelindustrie, einem ausgezeichneten Analytiker, gewann sich Kekulé in jener Zeit einen Freund, der ihm die Treue bis über das Grab hinaus bewahrte; ihm verdanke ich die folgenden Mitteilungen, die ich einem Briefe von Fleitmann entnehme, den er auf meine Bitte, mir etwas von Kekulé's Studienjahren in Gießen zu erzählen, an mich richtete:

Meine Erinnerungen an Aug. Kekulé's Aufenthalt in Gießen sind keine sehr großen und genauen.

Ich war kurz vor der Zeit, wo Kekulé sich dem Studium der Chemie zuwandte (er hat anfangs,

¹⁾ Pogg. Hdw. V, 373 (mitgeteilt von R. Anschütz).

Obschon Kekulé zu Frohsinn und Lustigkeit sehr geneigt schien und Witz und Humor schon damals hervortretende Eigenschaften bei ihm waren, so habe ich doch keine Erinnerung daran, daß er sich an den Ausgelassenheiten und gewöhnlichen Vergnügungen der übrigen Studenten stark beteiligte; glaube aber, daß er es die vorhergehenden Semester gethan hat.

Als ich im Frühjahr 1851 die Stellung bei Liebig kündigte (ich war inzwischen auch sein Privatassistent geworden), da frug mich Liebig einer alten Gewohnheit gemäß, wen ich glaube ihm als Nachfolger empfehlen zu können. Ich nannte Liebig sofort den Namen Kekulé, mit dem Bemerkten, daß ich unter seinen sämtlichen Schülern keinen zweiten künnte, der ihn befriedigen würde. Liebig aber sagte nach einigem Nachdenken in seiner charakteristischen Weise: „Kekulé? ist zu jung, gerade wie Sie, ist zu jung, gerade wie Sie“, ohne über seine Befähigung etwas zu äußern. Ich will damit

durchaus nicht sagen, daß Liebig die Befähigung Kekulés nicht erkannt habe. Er nahm nachher den älteren Hempel, der ihm das Leben sauer genug gemacht hat.

In diesem und dem nächsten Semester hörte Kekulé die Experimentalchemie bei Liebig noch einmal, dann seine Vorlesungen über theoretische Chemie und Agrikulturchemie; bei Kopp Krystallographie, Stöchiometrie und Mineralogie; bei E t t l i n g Mineralogie, bei D i e f f e n b a c h Geologie; bei K n a p p chemische Technologie; bei B u f f Mechanik, Elektro-Magnetismus der Erde und Physik; bei Z a m e i n e r Optik; bei S t r e c k e r organische Chemie¹⁾. Mit Kekulé besuchte unter anderen damals auch Karl Eugen Thiel das Examinatorium, das Prof. Adolph Strecker in der organischen Chemie hielt und in dem sich Kekulé durch seine gründlichen Kenntnisse, wie mir Thiel mitteilte, auszeichnete. Nach der im Wintersemester 1848/49 bei Molden-



Abb. 10. Adolph Strecker. •

Nach einer bunten Photographie im Besitz von Frau Wally von Seisser, der Enkelin von Adolph Strecker.

¹⁾ Anlage 6.



Abb. 11. Carl Eugen Thiel.
Nach einem Oelgemälde im Besitz seines Enkels
Karl Bernhard in Darmstadt.

hauer in Darmstadt sehr ernsthaft betriebenen analytischen Chemie genügten Kekulé die beiden folgenden Semester, um seine praktisch analytische Ausbildung abzuschließen.

Carl Eugen Thiel¹⁾ teilte mir mit, daß sich Kekulé an den studentischen Festlichkeiten und Vergnügungen nicht beteiligte und außerhalb des Laboratoriums mit den Praktikanten wenig Verkehr pflegte. Am liebsten ging er damals mit Reinhold Hoffmann²⁾ um. Sie nannten sich Vettern, waren aber nicht blutsverwandt. Der Vater von Reinhold Hoffmann, Dekan und Pfarrer in Echzell in Oberhessen, Chri-

stian August Hoffmann, war dreimal vermählt. In zweiter Ehe mit Wilhelmine Kekulé, einer Tochter des Kammerrats J. Wilhelm Kekulé zu Darmstadt. Reinhold entstammte der dritten Ehe Hoffmanns mit einer geborenen Rhode; er war zwei Jahre jünger als Kekulé.

Die Abende vereinten uns meistens — schrieb mir R. Hoffmann — in der Besprechung des Tags über Erlebten und des künftig zu Erstrebenden. Schon in dieser ersten Zeit des Werdens zeigte sich bei Kekulé das Streben auf die Quellen des Wissens zurückzugehen. Manches Problem wurde damals schon erörtert, wobei Kekulé natürlich die Rolle des Professors und mir die des staunenden und schüchternen Schülers zufiel. Stets aber hieß es zuletzt. „Nun wollen wir aber einmal die Literatur nachlesen und sehen, wer es gemacht hat, wie und wann es gemacht worden ist.“ Sein vorzügliches Gedächtnis unterstützte ihn bei seinem Streben nach den Quellen derart, daß er schon frühzeitig über eine Literaturkenntnis verfügte, die viel Neid erregte, viele aber auch zum Nacheifern anregte.

¹⁾ Pogg. Hdw. III, 1335.

²⁾ Pogg. Hdw. IV, 653.

„In späterer Zeit bewegten sich diese Erörterungen im engsten, wie im weiteren Freundeskreise mehr und mehr auf dem rein theoretischen Gebiete. Schon damals regte sich in unserem Kreise, zum Teil noch unbewußt die Empfindung, daß die strenge Radicaltheorie nicht das allein seeligmachende Dogma der Chemie sei. Den Keim dieser Empfindung glaube ich in Wills Vorlesung über organische Chemie zu erkennen. Im Gegensatz zu Liebig, der von etwas dunkeln Gebieten mit Vorliebe zu sagen pflegte: ‚Meine Herrn wir wissen es ganz gewiß‘, liebte es Will selbst bei nicht bestrittenen Fragen der Constitution organischer Verbindungen darauf hinzuweisen, daß man die Sache doch auch von einer anderen Seite ansehen könne und dann oftmals Beziehungen entdeckte, welche sonst unbeachtet und unerkannt bleiben würden.“

„Warme Freundesteilnahme erfuhr ich durch Kekulé bei einer schweren Erkrankung, die ich in Gießen zu kalter Winterzeit durchzumachen hatte“ — es wird wohl das Wintersemester 1850/51 gewesen sein. — „Aerztlicher Anordnung zur Folge mußte mein Zimmer ungeheizt bleiben; öftere Ablösung sollte den Pflegedienst erleichtern, aber nichts hielt Kekulé ab nach schwerer Tagesarbeit ganze Nächte hindurch bei mir zu wachen und mit Heiterkeit mein Leiden zu mildern. So tröstete er mich einmal mit den Worten: „Sei nur zufrieden, du bist ja doch nur gesund, wenn du jedes Jahr eine ordentliche Krankheit durchmachst.“

In Liebigs Laboratorium arbeiteten zu jener Zeit zufällig eine ganze Anzahl junger Chemiker, deren Väter Färbereibesitzer waren; sie wurden von den andern nach K. E. Thiel die „Blaufärber“¹⁾ geheißen. Er nannte mir die folgenden Namen: Dr. Wolff und Weyermann aus Elberfeld, Tillmanns aus Krefeld, Christian Elbers



Abb. 12. Reinhold Hoffmann.

Original im Besitz von Frau Lina Müller in Bensheim a. d. Bergstraße, seiner Tochter.

¹⁾ Volhard leitet den Namen von der Kleidung her: „Die meisten“ — Praktikanten — „waren in blaue Kittel gehüllt, was ihnen den Namen der „Blaufärber“ eintrug“. Vgl. Justus von Liebig von Jacob Volhard, I, 82.

aus Hagen, Sartorius aus Düsseldorf, Curtius aus Duisburg, Ziegler aus Winterthur. Von diesen ist Tillmanns Kekulé näher getreten. Dann studierten zugleich mit ihm seine Schulfreunde O. Buchner, der Lehrer wurde, und Fritz Rexroth aus Michelstadt im Odenwald, der wenige Jahre später bereits eine einflußreiche Stellung in der Saarbrücker Kohlen- und Eisenindustrie errungen hatte.

In den ersten Semestern kamen um jene Zeit die Anfänger mit dem Chef des Gießener Laboratoriums nur wenig in Berührung und nur die Tüchtigsten pflegte Liebig später an seinen eigenen wissenschaftlichen Arbeiten teilnehmen zu lassen. Wie Fleitmann erzählte, hatte er Liebig auf die hervorragende Begabung Kekulés aufmerksam gemacht. Als Persönlichkeit lernte ihn dann Liebig genauer kennen, während des sich im Frühjahr 1850 in Darmstadt abspielenden Prozesses Görlitz-Stauff, in dem Liebig als Gerichtssachverständiger teilnahm, und Kekulé als Zeuge vernommen sich durch die Klarheit seiner auf scharfer Beobachtung beruhenden Aussagen auszeichnete.

Der Prozeß Görlitz-Stauff. 11. März bis 11. April 1850.

Nach verschiedenen Richtungen hin bietet dieser Prozeß¹⁾ gegen den Kammerdiener Johannes Stauff, der die Gräfin Görlitz am 13. Juni 1847 erwürgte und dann zu verbrennen versuchte, gerade für den Chemiker ein besonderes Interesse. Freilich ist die Rolle, die Liebig als Gerichtssachverständiger spielte, viel wichtiger und bedeutsamer als der Anteil des Zeugen Kekulé. Aber doch sind die damaligen Eindrücke in Kekulés empfänglichem Gemüte haften geblieben und einer dieser Eindrücke hat vielleicht später seiner schaffenden Phantasie die Arbeit unbewußt erleichtert.

Der Oberkörper der Gräfin Görlitz war in der Tat durch den Brand so zerstört, daß auf Johannes Stauff, den Kammerdiener des Grafen, anfangs kein Verdacht fiel. Auch sprachen zugezogene ärztliche

¹⁾ Ausführlicher Bericht über die Verhandlungen der Assisen der Provinz Starkenburg zu Darmstadt in Anklagesachen gegen Johannes Stauff wegen Ermordung der Gräfin Görlitz etc. Nach stenographischen Aufzeichnungen verfaßt und zusammengestellt von mehreren Juristen, welche der Verhandlung beige-wohnt haben. Darmstadt. Druck und Verlag von Karl Wilhelm Leske, 1850. (A. K.-Z.)

Sachverständige die Ansicht aus, daß der Tod der Gräfin Görlitz wahrscheinlich durch menschliche Selbstverbrennung erfolgt sei. Erst als über das entsetzliche Ende der Gräfin Görlitz das Gerücht auftauchte, Graf Görlitz sei nicht ohne Schuld, beantragte dieser die Einleitung einer neuen gerichtlichen Untersuchung. Kurz vor dem Beginn derselben suchte Stauff den Grafen Görlitz durch Grünspan zu vergiften. Heinrich Stauff, Gürtler, der Vater des Stauff, wurde verhaftet, als er in Kassel eingeschmolzenes Gold einem dortigen Goldschmied unter Verdacht erregenden Umständen zum Kauf anbot, über dessen Erwerb er sich nicht auszuweisen vermochte, ebensowenig als über Schmuckgegenstände, die ihm gleichzeitig abgenommen wurden. Darunter befand sich ein Fingerring¹⁾, „bestehend aus zwei ineinander verschlungenen Reifen, der eine aus Gold, der andere aus weißem Metall, in Gestalt zweier sich in den Schweif beißenden Schlangen²⁾).

Zum erstenmal war es, daß im Großherzogtum Hessen das neueingerrichtete Schwurgericht zusammentrat. Das ungewöhnliche Interesse, das der Fall weit über Hessens Grenzen hinaus erregte, wuchs noch durch den Streit um den Volksaberglauben der Selbstverbrennung, der sogar in dem Kreise der Mediziner Rückhalt fand und zu dessen Entscheidung J. v. Liebig und Theodor Bischoff, Professor der Anatomie und Physiologie in Gießen, als Gerichtssachverständige herangezogen wurden. Das Gutachten der beiden Kollegen³⁾ bereitete ein für allemal dem Märchen von der Selbstverbrennung ein Ende. Liebig's Neigung, das Ergebnis seiner Ueberlegungen und Ideen seiner Nation und der ganzen Welt zugänglich zu machen, veranlaßte ihn zur Abfassung der berühmt gewordenen Broschüre über die Selbstverbrennung⁴⁾, deren

1) l. c. S. 45.

2) l. c. S. 46.

3) l. c. Anhang S. 97. Mündlicher Vortrag des Professor Dr. Bischoff zur Frage I über die Selbstverbrennung, dazu ein Brief von Regnault und ein Brief von Pelouze an Liebig.

4) „Zur Beurteilung der Selbstverbrennungen des menschlichen Körpers“, von J. v. Liebig, Heidelberg. Akademische Verlagsbuchhandlung von C. F. Winter 1850. Liebig nahm diesen Aufsatz als vierundzwanzigsten Brief in die vierte Auflage seines Buches: „Chemische Briefe“, Bd. I, 374—411 auf. Die Anlage zum 24. Brief, nicht 25. Brief, wie dort Bd. I, 434, irrtümlich steht, enthält die Briefe von Regnault und von Pelouze an Liebig. In der selbständig erschienenen Schrift fehlt der erste Satz des 24. Briefes, durch den die Aufnahme

Möglichkeit er in seiner Streitschrift: *Berzelius und die Probabilitätstheorie*¹⁾ schon kurz bestritten hatte.

August Kekulé beobachtete von einem Fenster seines Vaterhauses die Flammen in dem gegenüberliegenden Zimmer der Gräfin *Görlitz*. Aus seiner Beschreibung der Flamme ging hervor, daß es sich um eine keineswegs außergewöhnliche Verbrennungerscheinung handelte; er bestimmte sie dem Ort und der Zeit nach. Nur das Verbot seines Vaters hielt ihn ab, sofort, wie er wollte, festzustellen, was im Hause *Görlitz* vorgefallen war. So vergingen zwei Stunden, bis dies von anderer Seite geschah, eine Zeit, die dem Verbrecher vortrefflich zustatten kam. Gerichtspräsident und Staatsanwalt erkannten die Klarheit und Bestimmtheit der Zeugenaussage Kekulés ausdrücklich an. *Liebig* beteiligte sich an der Vernehmung Kekulés.

Verhängnisvoll wurde für den Mitangeklagten Vater *Heinrich Stauff* der oben erwähnte Schlangenring. Er behauptete, dieser Ring sei seit dem Jahre 1805 im Besitze seiner Mutter gewesen. Graf *Görlitz* gab dagegen an, daß der Ring Eigentum seiner Frau war, die ihn 1823 von ihrer Mutter geschenkt bekommen hatte.

In der Tat war das weiße Metall an dem Ring nicht Silber, sondern Platin. Erst nach dem Jahre 1819 lernte man es genügend rein darstellen, um es zu Schmuckstücken verarbeiten zu können, die zuerst von Paris aus in den Handel kamen.

Damit war das Lügengewebe, mit dem der Vater des *Stauff* den Ring umgeben hatte, zerrissen.

Bei der Erzählung der Aufstellung der Benzoltheorie werden wir Kekulé das Bild von der Schlange, die sich in den Schwanz beißt, auf die Kohlenstoffkette anwenden sehen, die sich zum Ring schließt²⁾.

unter die chemischen Briefe gewissermaßen begründet wird: „Es gibt kaum ein augenfälligeres Beispiel für den Unterschied unserer jetzigen und früheren Methode der Untersuchung und Beweisführung in dem Gebiete der Naturerscheinungen als die sogenannte Selbstverbrennung des menschlichen Körpers, welche als Tatsache in der Medizin anerkannt und als würdige Aufgabe für die Erklärung wissenschaftlicher Aerzte angesehen worden ist.“ In der Tat hatte, wie Seite 399 angeführt ist, 1848 F. D. A. *Strubel*, ein Schüler von *Liebig's* Kollegen, dem Pharmakologen *Wilbrand*, die Möglichkeit der Selbstverbrennung in seiner Inaug.-Diss. verteidigt.

¹⁾ A. 50, 331 (1844).

²⁾ Band II, 942.

Da Liebig's kleines Laboratorium sehr bald auch nach verschiedenen Erweiterungen nicht mehr ausreichte, die aus dem In- und Ausland sich einfindenden Chemiker aufzunehmen, richtete er in einem von ihm erworbenen, in der Nähe seines Laboratoriums gelegenen Haus ein Filiallaboratorium für 15 Praktikanten ein und übertrug deren Unterricht seinem zum Extraordinarius ernannten Assistenten und späteren Nachfolger Heinrich Will¹⁾. Als Kekulé's analytische Ausbildung unter Fleitmann abgeschlossen war, fand er Aufnahme in Will's Laboratorium, um dort die organischen chemischen Arbeitsmethoden kennen zu lernen.

Im Sommersemester 1850 führte er dann auf Veranlassung und unter Leitung von Heinrich Will seine erste Experimentaluntersuchung aus „*Ueber die Amyloxydschwefelsäure und einige ihrer Salze*“²⁾, deren Ergebnisse in Liebig's Annalen veröffentlicht wurden und auf die hin er zwei Jahre später promovierte. Zunächst mag es wohl der Kostenpunkt gewesen sein, der ihn von der Promotion zurückhielt, denn theoretisch und praktisch waren seine Kenntnisse sicher ausreichend.

Die Untersuchung der Amyloxydschwefelsäure versprach keine überraschenden Ergebnisse, aber entsprechend der gediegenen analytischen Schulung Kekulé's sind die von ihm dargestellten amyloxydschwefelsauren Salze alle sorgfältig analysiert. Außerdem prüfte er den Zerfall des amyloxydschwefelsauren Kalkes in der Hitze und beschreibt das da-



Abb. 13. Heinrich Will.

Das Original befindet sich im Liebig-Museum in Gießen und Herr Geheimrat Prof. Dr. Sommer hatte die Güte, es für mich photographieren zu lassen.

¹⁾ Justus v. Liebig von Jakob Volhard I, 83.

²⁾ A. 75, 275—293 (12. Okt. 1850); [Band II. 1—16].

bei entstehende bei 42° siedende Amylen, dessen Dampfdichte er feststellt und das er für identisch hält mit dem von B a l a r d aus Amylalkohol mit Chlorzink erhaltenen Kohlenwasserstoff. Die von ihm benutzten Formeln sind die binären Salzformeln, nach denen das Salz als aus Säureanhydrid und Metalloxyd bestehend, aufgefaßt wird unter Anwendung der B e r z e l i u s 'schen Äquivalentsgewichte¹⁾, z. B. amyloxydschwefelsaures Calcium



In Anbetracht der großen Zahl der von Kekulé ausgeführten Analysen hatte er die Arbeit aner kennenswert schnell durchgeführt.

Militärdienst Kekulés.

15. Juni bis 28. September 1850.

Die Arbeiten Kekulés in Gießen fanden im Sommersemester ein unerwartet frühes Ende. Denn schon am 15. Juni mußte Kekulé in Darmstadt sein. „Im Jahre 1850 fand mit Rücksicht auf die unsichere politische Lage eine zweimalige Einstellung von Rekruten am 8^{ten} April und am 15^{ten} Juni statt.“ Das Stellvertretersystem wurde damals vorübergehend aufgehoben, durch das sich die Söhne der gebildeten Familien im Großherzogtum Hessen vom Militärdienst durch einen sogenannten „Einsteher“ loskaufen konnten und das endgültig erst der nach 1866 in Preußen eingeführten allgemeinen Wehrpflicht wich. Als dem zweiten Aufgebote angehöriger Rekrut trat Aug. Kekulé am 15. Juni 1850 in das erste hessische Infanterieregiment²⁾ ein, das damals in Darmstadt garnisonierte. Allein das Regiment kam nicht mehr zum Ausmarsch. Am 28. Sept. 1850 wurde Kekulé mit den anderen Rekruten zweiten Aufgebots wieder entlassen und konnte im Wintersemester seine Studien in Gießen wieder aufnehmen.

Jetzt erst im Wintersemester 1850/51 fand Kekulé Aufnahme in J. v. Liebig's Privatlaboratorium und trat in innigere Beziehungen zu seinem berühmten Landsmann und Lehrer. Liebig hatte damals schon der reinen organischen Chemie den Rücken gewendet und stand

¹⁾ C = 6, O = 8, S = 16, Ca = 20.

²⁾ Geschichte des ersten Großherzoglich hessischen Infanterie-(Leibgarde-) Regiments Nr. 115 von Carl Christian Freiherr Röder v. Diersburg. Bearbeitet und ergänzt von Fritz Beck. Berlin 1899, Seite 319.

mitten in seinen pflanzen- und tierphysiologischen Arbeiten, deren Ergebnisse er durch seine chemischen Briefe popularisierte. Wohl beherrschten die Liebig'schen Ideen, die in seinem Laboratorium lehrenden, aus seiner Schule hervorgegangenen Dozenten, auch legte er sie den Studenten in den Vorlesungen dar, aber in persönlichem Verkehr mit den an seinen wissenschaftlichen Arbeiten beteiligten jüngeren Fachgenossen mag er wesentlich die ihn vor allem interessierenden Probleme der landwirtschaftlichen und der physiologischen Chemie besprochen haben.

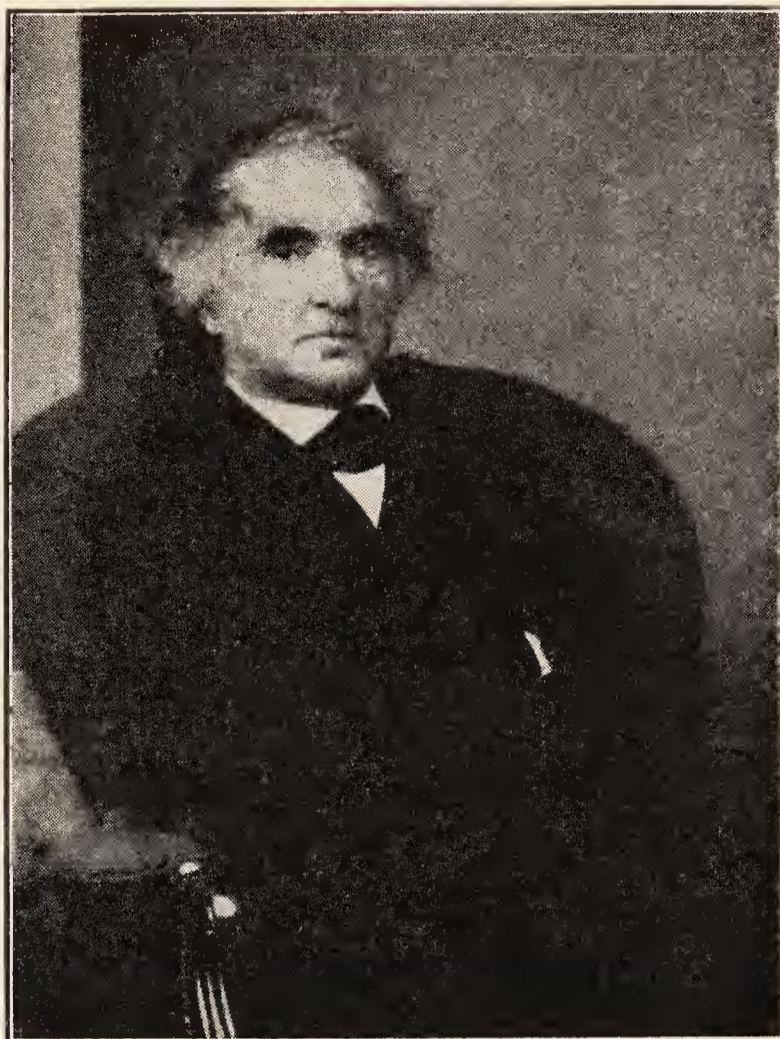


Abb. 14. Justus von Liebig.
A. K.-Z.

Kekulé wurde von Liebig mit einer Untersuchung des Klebers und der Weizenkleie beschäftigt. Die von Kekulé damals ausgeführten Analysen nahm Liebig unter Nennung des Namens seines Mitarbeiters in die dritte Auflage seines berühmten Buches „*Chemische Briefe*“ auf¹⁾, was für Kekulé von Bedeutung werden sollte.

Zwischen Kekulé und den meisten seiner Gießener Lehrer knüpften sich Beziehungen an, die zum Teil in dauernde Freundschaft übergingen. Mit am nächsten von allen stand ihm später Hermann Kopp, der gediegene, physikalische Chemiker und vielseitige Geschichtschreiber unserer Wissenschaft, von dem Kekulé auch Unterricht in der Krystallographie und im Krystallbestimmen erhielt. Kekulé erzählte mir, daß einst Kopp seinem Erstauen Worte verlieh, als Kekulé einen schwierigen Krystall

¹⁾ Chemische Briefe von Justus v. Liebig. Dritte umgearbeitete und vermehrte Auflage, Heidelberg 1851; vgl. Seite VIII und den 28. Brief Seite 592, 595 die Anmerkungen. [Band II, 1.]

Vierte umgearbeitete und vermehrte Auflage. Heidelberg 1859. Bd. II, 32. Brief S. 167. 169.



Abb. 15. Hermann Kopp.
A. K.-Z.

überraschend schnell richtig orientierte. „Sie machen das ja viel schneller, als ich es früher konnte,“ sagte Kopp und nach kurzem Besinnen — „Sie hatten aber auch einen viel besseren Lehrer als ich.“

Nach allem, was wir über Kekulés Geistesrichtung zu jener Zeit wissen, wird er den ihm von Liebig gestellten, weitab von der reinen Chemie liegenden Aufgaben keine besondere Teilnahme entgegengebracht haben. Man wird kaum fehlgehen mit der Annahme, daß er sich wie erlöst fühlte, als ihm gerade jetzt sein Stiefbruder Karl die Mittel zur Verfügung stellte, um ein Jahr im Ausland studieren zu können.

Kekulés Studien in Paris.

Mai 1851 bis April 1852.

Da Karl Kekulé in London Großkaufmann im Getreidehandel war, so hätte es für August eigentlich am nächsten gelegen nach London zu gehen. Aber vor allem erwog er Berlin: „Das war“, erzählte Kekulé 1892, „damals für Gießen Ausland, oder Paris“. „Gehen Sie nach Paris“, sagte Liebig, „da erweitern Sie Ihren Gesichtskreis, da lernen Sie eine neue Sprache, da lernen Sie das Leben einer Großstadt kennen, aber Chemie lernen Sie dort nicht“. „Aber Liebig hatte nicht recht.“ (Band II, 949.) So reiste Kekulé, Liebigs Rat befolgend, in der ersten Hälfte des Mai 1851 nach Paris. Liebig schickte ihm Empfehlungsschreiben an Regnault und Pelouze, die erhalten sind und schrieb ihm dazu.

Gießen 23. Juli 1851.

Lieber Herr Kekulé,

beifolgend zwei Noten für Hr. Pelouze und Regnault, beide sind in einem früheren Briefe unterrichtet, daß Sie zu Ihnen kommen würden.

Es ist nicht der Mühe wert eine Empfehlung zu überbringen, um bei den Leuten einmal abgesspeist zu werden, das kann man für 2 fr. u. bequemer haben. Sie sollten deshalb an genannte Herrn ganz bestimmte Verlangen stellen.

1.) bitten Sie H. Regnault daß er Ihnen erlaubt sein Laboratorium zu besuchen, um sein vortreffliches Verfahren der Gasanalyse kennen zu lernen,

2.) bitten Sie Herrn Pelouze Ihnen die Aufnahme in der Münze zu vermitteln, machen Sie den Kurs als Münzprobierer mit, und nehmen Sie nach gemachtem Examen ihr Patent mit nach Hause. Wenn Sie erst mit den Leuten bekannt sind, dann giebt sich alles übrige.

Das von hier mitgenommene Gold frs 124 bitte ich an Herrn Fastré, rue de l'Ecole Polytechnique No. 3 zu bezahlen und sich Quittung darüber geben zu lassen.

Herzlichst der Ihrige

Dr. Just. Liebig.

in großer Eile und halb auf dem Weg nach England.

Kurz vor Beginn der Reise sah Kekulé in dem Schaufenster einer Frankfurter Buchhandlung das Buch von Charles Gerhardt „*Introduction à l'étude de chimie par le système unitaire*“ Paris 1848. Ihm war es später, als ob ihm das Schicksal das rechte Buch zur rechten Zeit in die Hände gespielt hätte. Er kaufte es und machte sich noch auf der Reise den Inhalt zu eigen; eine bessere Vorbereitung für seinen demnächstigen Verkehr mit dem geistreichen Elsässer hätte er nicht finden können.

In Paris hörte er Vorlesungen über Chemie in der Sorbonne bei Dumas und Cahours, in der École de Médecine bei Wurtz. Tech-



Abb. 16. Karl (Charles) Kekulé.
Kekulé's Stiefbruder.
A. K.-Z.



Abb. 17. Jean Baptiste Dumas.
A. K.-Z.

nische Chemie hörte er bei P a y e n am Conservatoire des arts et métiers, physiologische Chemie besonders über Contagien und Miasmen bei M a g e n d i e am Collège de France, Physik bei R e g n a u l t ebenfalls am Collège de France und bei P o u i l l e t in der Sorbonne.

Daneben genoß Kekulé die Freuden der Großstadt. Bei seinen immerhin sehr bescheidenen Mitteln legte er sich mehr als einmal Entbehrungen auf, um sich den vollen Genuß einer Theatervorstellung von einem vornehmen Platze verschaffen zu können. Besonders kam es ihm später zugute, daß er sich rasch im

Gebrauch der französischen Sprache vervollkommnete.

Am fruchtbarsten aber wurde für ihn die Bekanntschaft mit C h a r l e s G e r h a r d t, dem Vater der nach ihm bekannten Typentheorie. „Eines Tages, als ich durch die Straßen der Weltstadt schlenderte“, so erzählte Kekulé, „wendeten sich meine Blicke auf einen großen Anschlag: Leçons de philosophie chimique par C h a r l e s G e r h a r d t, exprofesseur de Montpellier. G e r h a r d t hatte seine Professur in Montpellier aufgegeben und las in Paris als Privatdozent über Philosophie der Chemie. Das verlockte mich und ich schrieb meinen Namen in die Liste ein. Tags nachher fand ich eine Visitenkarte von G e r h a r d t vor; er hatte meinen Namen in L i e b i g s chemischen Briefen gelesen. Sie sehen welche Rolle der Zufall spielt. Ich suchte ihn gleich auf und wurde von ihm sehr freundlich empfangen. Er machte mir sogar den Vorschlag, sein Assistent zu werden, aber die Bedingungen waren unannehmbar. Der Besuch hatte 12 Uhr morgens begonnen und ich verließ 12 Uhr nachts das Haus, und wir hatten eine Menge Chemie geredet. Diese Unterredungen setzten sich über ein Jahr fort, wöchentlich mindestens zweimal.“ (Band II, 949.)

Ch. Gerhardt fand großes Gefallen an dem munteren, wohlunterrichteten und schlagfertigen jungen deutschen Fachgenossen. Ueber die unannehmbaren Bedingungen, unter denen ihn Gerhardt zum Assistenten haben wollte, erzählte mir Kekulé folgendes: „Er bot mir an, mit mir die Praktikantengebühren zu theilen. Darauf fragte ich ihn, wie viele Praktikanten er denn hätte: Einen Praktikanten, war die Antwort, also war es damit nichts.“ Aber Gerhardt besprach mit Kekulé auf das Eingehendste die damaligen Zeit- und Streitfragen der Chemie, hauptsächlich der organischen Chemie und entwickelte ihm zum



Abb. 18. Auguste Cahours.
A. K.-Z.

Teil an der Hand seiner Entwürfe die verschiedenen Klassifikationsmöglichkeiten der organischen Verbindungen vom Standpunkte der Gerhardt'schen Typentheorie aus, unter Berücksichtigung der homologen, heterologen und isologen Reihen. Er verschaffte dadurch Kekulé einen Ueberblick über das ganze Gebiet der organischen Verbindungen. Einen verständnisvolleren Zuhörer als August Kekulé hätte Charles Gerhardt sich nicht wünschen können. In dem ausgezeichneten Buche „Charles Gerhardt, sa vie, son œuvre, sa correspondance. Document d'histoire de la chimie“, par M. Edouard Grimmeaux, membre de l'Institut et M. Ch. Gerhardt, Ingenieur, Paris 1900, ist auf Seite 246, Anmerkung 2, die Ankunft Kekulé's in Paris irrtümlich in das Jahr 1853 verlegt. Allein die daran geknüpfte Bemerkung, daß Gerhardt ihm einen Empfehlungsbrief für den Wettbewerb um einen Lehrstuhl an dem Polytechnikum in Zürich gegeben habe, bezieht sich auf das Jahr 1854, in dem Kekulé bei Stenhouse in London Privatassistent war.

Lebhaft hat es Kekulé mehrfach später bedauert, daß es ihm nicht

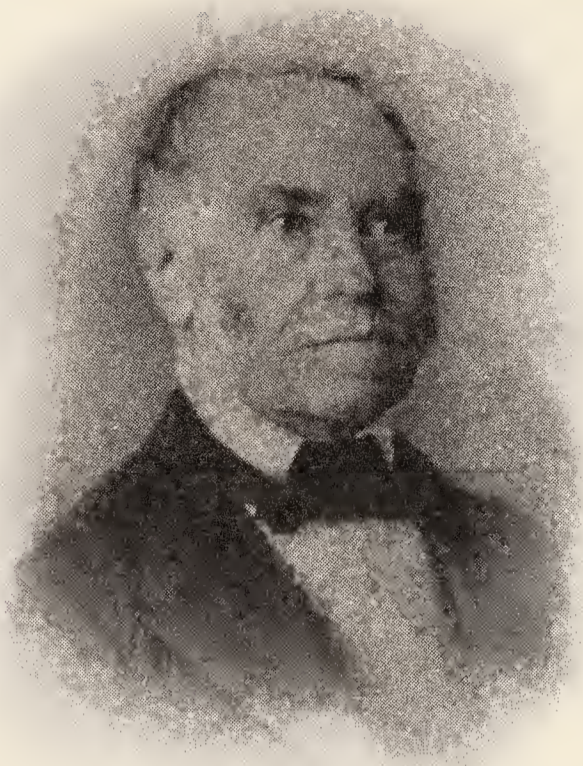


Abb. 19. Anselme Payen.
A. K.-Z.

vergönnt war, Aug. Laurent, den damals schon schwer lungenkrank dahinsiechenden Freund von Charles Gerhardt, persönlich kennen zu lernen.

In die Zeit von Kekulé's Aufenthalt in Paris fällt die berühmte Entdeckung der Anhydride einbasischer Carbonsäuren durch Gerhardt. Das oben zitierte Werk über Gerhardt gibt ein ergreifendes Bild von dem Verhältnis Liebig's zu Gerhardt. Liebig erkannte in Gerhardt, dem er großherzig in die wissenschaftliche Laufbahn zurückgeholfen, den hervorragend begabten Forscher. Dann brach später der

grimmige literarische Streit zwischen beiden aus, in dem Liebig mit der ihm eigenen vulkanischen Heftigkeit die härtesten Beschuldigungen auf Gerhardt häufte, dessen Laufbahn damit auf das Schwerste schädigend. Weniger als ein Jahr war seit Kekulé's Ankunft in Paris vergangen, seit Gerhardt sich überwunden und Liebig die Hand zur Aussöhnung geboten, die Liebig nicht zurückgewiesen hatte. Mit berechtigtem Stolz mag Gerhardt dann Liebig die briefliche Nachricht übermittelt haben von der Entdeckung der Monocarbonsäureanhydride, gleich wichtig für die Radikal- wie für die Gerhardt'sche Typentheorie. Am 5. April hatte Gerhardt seinem Freunde Chancel freudezitternd die Entdeckung der Monocarbonsäureanhydride mitgeteilt, am 19. April ist der Brief an Liebig über denselben Gegenstand geschrieben, der ruhiger gehalten ist, den Kekulé Liebig überbringen durfte, und den Liebig sofort in den Annalen veröffentlichte¹⁾.

Den Staatsstreich Louis Napoleons am 21. Dezember 1851 erlebte Kekulé und sah den Straßenkampf in Paris. Während seines Pariser

¹⁾ A. 82, 127—132 (5. Mai 1852).

Aufenthaltes befiel Kekulé ein nicht aufgeklärtes Uebel, bei dem er eine beunruhigend lange Zeit bewußtlos lag und das, wie Kekulé meinte, in einem Herzkrampf bestanden zu haben scheint.

Noch ehe das Jahr vergangen war, das Kekulé in Paris bleiben konnte, starb am 5. April 1852 seine Mutter und das mag seine Heimkehr beschleunigt haben, die im letzten Drittel des April erfolgte.

Im Laufe des Sommersemesters 1852 erwarb Kekulé auf Grund seiner Arbeit über die Amyloxydschwefelsäure in Gießen den philosophischen Doktorgrad; sein Doktordiplom ist vom 25. Juni 1852 datiert.



Abb. 20. Charles Gerhardt.
A. K.-Z.

Kekulé wird Privatassistent bei Herrn Adolf v. Planta auf Schloß Reichenau bei Chur.

Im Jahre 1852 trat an Liebig der Entschluß heran, Gießen mit München zu vertauschen. Kekulé's nähere und entferntere Freunde im Liebig'schen Laboratorium erwarteten, daß ihn Liebig als Assistent nach München mitnehmen würde. Statt dessen aber hatte er ihm mitgeteilt, daß Dr. Adolf v. Planta auf Schloß Reichenau bei Chur, der früher in Liebig's Laboratorium gearbeitet hatte, sich um Empfehlung eines Privatassistenten an Liebig gewendet habe, daß andererseits v. Fehling in Stuttgart einen Assistenten suche. Liebig riet zur Annahme der Assistentur bei v. Fehling.

Zur Ueberraschung seiner Freunde und wohl auch seines berühmten Lehrers entschloß sich Kekulé zu Herrn v. Planta zu gehen. Liebig



Abb. 21. Adolf v. Planta, Reichenau.

Das Original verdanke ich der Güte von
Frau Alfred v. Planta.

selbst hatte Dr. Wilhelm Mayer aus Heidelberg zum Assistenten mit nach München genommen, der uns später noch einmal begegnet. Die Assistentur bei v. Fehling bekam Kekulé's Landsmann und Freund Carl Eugen Thiel, der dann bald darauf Assistent von Liebig in München wurde und von 1857 bis 1878 an der Gewerbeschule, der späteren technischen Hochschule zu Darmstadt Technologie lehrte.

Die Gründe, die Kekulé bestimmten, für die nächste Zeit einen Aufenthalt zu wählen, der den größten Gegensatz zu Paris darstellte, lassen sich nur mutmaßen. Sicher lockte ihn nicht nur die Gletscher-

welt der Hochschweiz, vor deren Pforte er sich in Reichenau befand, sondern er fühlte wohl dringend das Bedürfnis, die Fülle der ihm in Paris gewordenen wissenschaftlichen Eindrücke zu verarbeiten und die in ihm wachgerufenen, wissenschaftlichen Gedanken ausreifen zu lassen. Wendet er doch in Erinnerung an den damaligen Zustand seines Geistes den Heineschen Ausspruch auf sich an: „Mein Kopf war damals ein zwitscherndes Vogelnest von confiscierlichen Büchern“. (Band II, 950.) Ein anderes Mal erzählte er zunächst von seinen Beziehungen zu Gerhardt. „Ich machte durch Zufall die Bekanntschaft von Gerhardt, der in jener Zeit gerade die wasserfreien Säuren entdeckte, und das schon fertig vorliegende Manuscript seines berühmten Lehrbuchs zum Druck vorbereitete.“ Er fährt dann fort: „Ein anderthalbjähriger Aufenthalt auf einem einsamen Schlosse in der Schweiz gab mir reichlich Muße, das, was ich durch Einblick in jenes noch nicht veröffentlichte Manuscript gelernt hatte, selbstständig zu verarbeiten.“ (Band II, 943.)

Der kleine Kreis in den Aug. Kekulé auf Schloß Reichenau eintrat,

war von ungesuchter Vornehmheit, die Kekulé wohltätig empfand. Dr. Adolf v. Planta, neun Jahre älter als Kekulé, entstammte einem altberühmten Graubündener Geschlecht, reich, unabhängig, stolz auf seine Familie, den Eindrücken des modernen Lebens vorurteilslos zugänglich, war er kürzlich, seit Juli 1851, mit Fräulein Ursina v. Muralt aus Bowers verheiratet. Wie gern erzählte Kekulé von dem schönen Herrnsitze, den die Bischöfe von Chur erbauten und dem sie zu Ehren der Aebte des nahen auf einer Insel im Bodensee liegenden, berühmten Klosters Reichenau diesen Namen gaben. Ulrich v. Planta, der Vater von Kekulés Chef, hatte im Jahre 1819 das Schloß Reichenau gekauft¹⁾. Erholung von der wissenschaftlichen Arbeit boten von Zeit zu Zeit weite Spaziergänge ins nahe Gebirge und stets der v. Planta'sche Garten, den Ulrich v. Planta angelegt hatte. In diesem konnte man von einem Pavillon aus die Vereinigung von Vorder- und Hinterrhein beobachten. „Der wasserreiche Vorder- oder Oberländer-Rhein wird von dem vom Berhardino kommenden dunkeln, wildflutenden Hinterrhein scharf zurückgedrängt. Westlich ragt das schneebedeckte Birgeler Horn der Piz Tumbif über die Oberländer Gebirge hervor.“

Dort auf Reichenau hat der Herzog Louis Philipp v. Orléans, der im Jahre 1848 vom Throne gestoßene König der Franzosen, während der großen, französischen Revolution im Herbst 1793, ein Jahr lang Zuflucht gesucht und gefunden. Unter dem Namen eines Monsieur Chabaud erteilte er Unterricht in der Mathematik und der französischen Sprache an dem damals in Reichenau bestehenden Knabenseminar und verkürzte sich so die Zeit. In Reichenau war es auch, wo er die Nachricht von der Enthauptung seines Vaters erhielt.

Neben den vornehm eingerichteten, im alten Zustand erhaltenen Räumen, die Louis Philipp seinerzeit bewohnte, lag ein schmales, unheizbares Zimmer, eine Art Mönchszelle: Kekulés Schlafzimmer. In dem kalten Winter 1852/53 fand Kekulé, wie er mir erzählte, oft genug am Morgen das Waschwasser gefroren vor.

Das Laboratorium wurde in der alten Klosterküche eingerichtet und befand sich, als ich es vor Jahren, dank der Liebenswürdigkeit des Nationalrates Alfred v. Planta, des Sohnes von Kekulés einstigem Chef, einsehen durfte, noch wesentlich in dem Zustand, in dem es zu Kekulés Zeiten gewesen.

¹⁾ Chronik der Familie v. Planta nebst verschiedenen Mitteilungen aus der Vergangenheit Rhätians von P. v. Planta auf Fürstenau, Zürich.

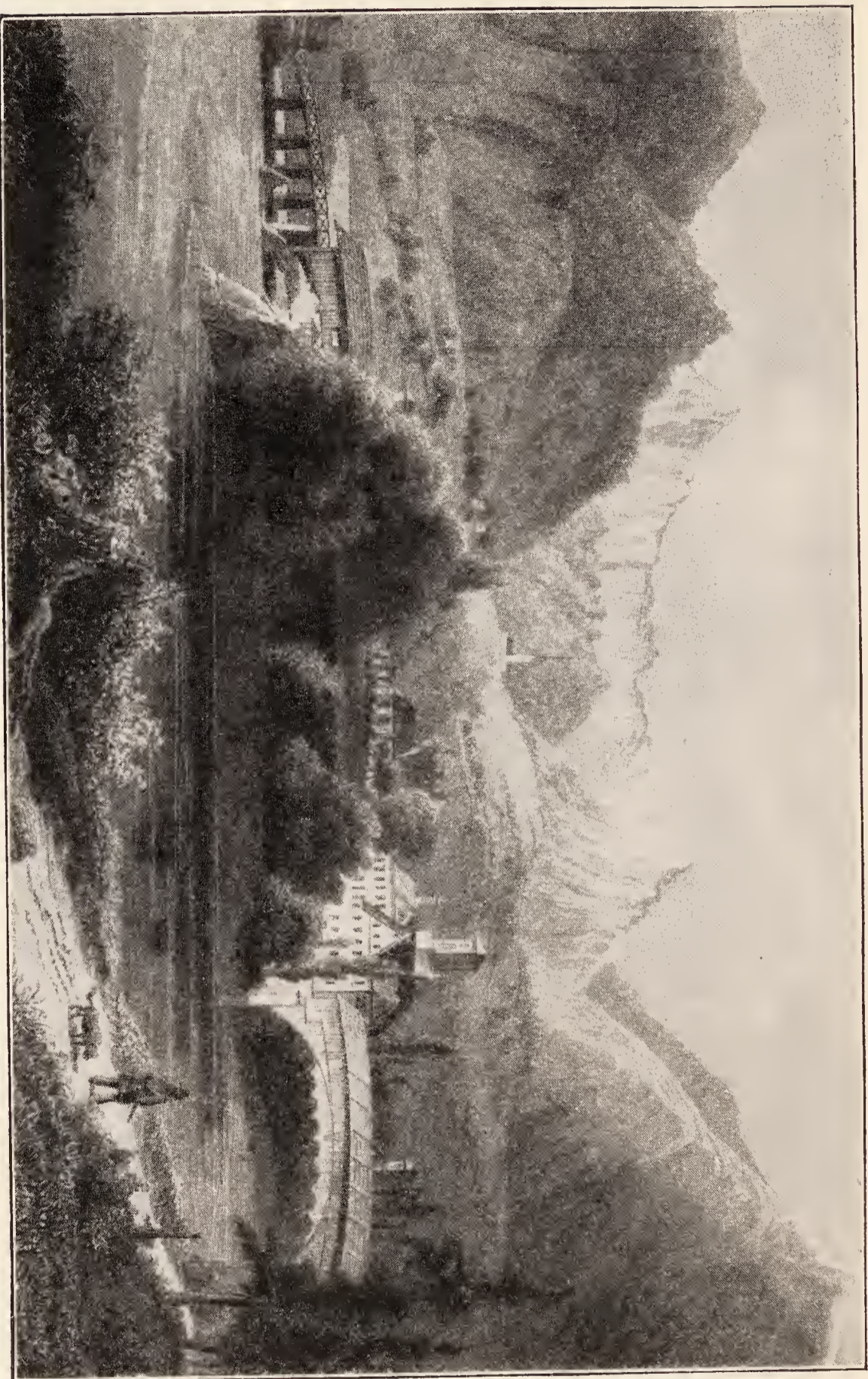


Abb. 22. Photographie, ein Drittel verkleinert, von einem Stahlstich von Joh. Poppel, gez. v. L. Rohbock, Reichenau, Kanton Graubünden (Original aus Aug. Kekulé's Besitz, jetzt A. K.-Z.). Der Stahlstich ist enthalten in: „Der Rhein und die Rheinlande, dargestellt in malerischen Originalansichten von Ludwig Lang“. Erste Abteilung: Von den Quellen des Rheins bis Mainz. 2 Bände. Darmstadt. Druck und Verlag von Gustav Georg Lange, 1858. Der eine Band enthält die Stahlstiche in alphabetischer Anordnung der Ortsnamen, der zweite Band den historisch-topographischen Text von J. W. Appell, darin S. 116—121, XIX, Reichenau.

A d o l f v. P l a n t a ¹⁾ hatte sich auf den Universitäten Berlin, Heidelberg und Gießen eine gediegene naturwissenschaftliche Ausbildung erworben. Besonders zog ihn die vielversprechende Chemie an. In Heidelberg hörte er die Vorlesungen von G m e l i n und D e l f f s, bei dem er im Laboratorium arbeitete. Aus dieser Zeit stammt die D e l f f s gewidmete Arbeit des A. v. P l a n t a auf Reichenau „*Das Verhalten der wichtigsten Alkaloide gegen Reagentien.*“ Heidelberg 1846.

Im Liebig'schen Laboratorium hatte er auf Veranlassung und unter Leitung von W i l l sich mit dem Studium von Pflanzenalkaloiden beschäftigt, und zwar zunächst mit Atropin und Daturin, deren Identität er bewies, dann mit dem Aconitin²⁾. In Gemeinschaft mit W. W a l l a c e untersuchte v. P l a n t a ebenfalls auf W i l l s Anregung hin das Apiin³⁾. Er wandte sich dann den Universitäten Utrecht und Edinburg zu, wo er die Professoren M u l d e r und A n d e r s o n hörte, und sich gemeinsam mit letzterem mit der Untersuchung des Berberins beschäftigte⁴⁾. Im Anschluß an diese Untersuchungen nahmen v. P l a n t a und Kekulé zunächst das Studium des Nikotins und des Coniins auf.

Das Interesse an den vom Ammoniak sich ableitenden basischen Substanzen war mächtig gewachsen durch W u r t z' Entdeckung der Entstehung primärer Amine bei der Verseifung der Isocyansäureester⁵⁾ und die bald darauf folgenden Entdeckungen der Bildungsweisen primärer, sekundärer und tertiärer Amine sowie der quaternären Ammoniumbasen durch A. W. H o f m a n n. In seiner zehnten Abhandlung „*Beiträge zur Kenntniß der flüchtigen organischen Basen*“, erwähnt A. W. H o f m a n n⁶⁾, daß sich das Leucolin (Chinolin) aus Steinkohlenteer „mit Jodmethyl schnell in eine schöne Krystallmasse verwandelt, welche ein neues Jodid enthält, wozu er anmerkt:

„Ein ganz ähnliches Resultat liefert das Coniin und das Nicotin bei der Behandlung mit Jodäthyl.“

Diese Reaktion untersuchten v. P l a n t a und Kekulé zunächst bei dem Nicotin eingehend⁷⁾ und fanden, daß „das Nicotin — wenn die einfachere Formel: $C_{10}H_7N$ für dasselbe angenommen wird — der dritten der H o f m a n n'schen Reihen zugehört; daß es eine Nitrilbase ist, in welcher der Kohlenstoff und Wasserstoff ($C_{10}H_7$) die Rolle der drei Aeq. H des Ammoniaks spielt.“ Auch die richtige, verdoppelte Formel

¹⁾ Pogg. Hdw. V, 983 (mitgeteilt von R. A n s c h ü t z). ²⁾ A. 74, 245 (1850).

³⁾ A. 74, 262 (1850). ⁴⁾ A. 77, 333 (1851). ⁵⁾ C. r. 28, 223 (1849).

⁶⁾ A. 79, 31 Anm. (1851). ⁷⁾ A. 87, 1—11 (16. Juli 1853); Band II, 17—24.



wird in Betracht gezogen; aber die einfachere für wahrscheinlicher erklärt.

Ausführlicher als das Nicotin untersuchten v. P l a n t a und Kekulé das Coniin¹⁾, sie stellten das Aethylconiin $C_{29}H_{19}N$ ($C = 6$), das Aethylmethylconiinjodid $C_{22}H_{22}NJ$, das Methylconiin $C_{18}H_{17}N$, das Diäthylconiinjodid $C_{24}H_{24}NJ$ dar. Soweit das Coniin selbst in Betracht kommt, fanden sie: „Die mit Coniin bezeichnete Verbindung $C_{16}H_{15}N$ ($C = 6$) gehört der zweiten Reihe organischer Basen an. Sie enthält ein Aeq. durch s. g. Radicale vertretbaren Wasserstoff, während der übrige Kohlenstoff- und Wasserstoffgehalt ($C_{16}H_{14}$) die Stelle von 2 Aeq. H spielt“. Von A. W. H o f m a n n²⁾ wurde viel später erst nachgewiesen, daß die von v. P l a n t a und Kekulé angenommene G e r h a r d t'sche Coniinformel unrichtig war, und daß das Coniin zwei Wasserstoffatome mehr im Molekül enthält, als v. P l a n t a und Kekulé angenommen hatten. Allein den chemischen Charakter des Coniins als sekundäres Amin hatten sie richtig erkannt.

Kekulé beeilte sich einen Sonderabdruck der Nikotinarbeit an C h a r l e s G e r h a r d t zu senden „comme hommage de respect et petit signe de reconnaissance de l'accueil cordial reçu lors de son séjour à Paris.“ In diesem vom 20. November 1853 datierten Briefe erbot er sich G e r h a r d t's „Traité de chimie organique“ zu übersetzen, so daß die deutsche Ausgabe gleichzeitig mit der französischen erscheinen könne³⁾. Einen verständnis- und liebevolleren Uebersetzer als Kekulé hätte C h. G e r h a r d t in der Tat nicht finden können. Allein C h. G e r h a r d t stand schon in Verhandlung mit R u d o l f W a g n e r⁴⁾, damals Professor an der polytechnischen Schule zu Nürnberg, der infolge einer mißverstandenen Stelle eines Briefes von G e r h a r d t selbständig die erste Lieferung der Uebersetzung herausgegeben hatte, was G e r h a r d t Kekulé in nachfolgendem Briefe mitteilte:

Décembre 1853.

Mon cher Monsieur,

Je suis extrêmement sensible au bon souvenir que vous avez gardé de moi. Je vous remercie également de l'envoi de votre excellent travail que j'ai lu avec le plus vif intérêt, et qui prendra certainement sa place dans ma Chimie organique. Il m'eût été fort agréable d'accepter vos offres pour la traduction de ce livre, mais

¹⁾ A. 89, 129—156 (4. Febr. 1854); [Band II, 25—45]. ²⁾ B. 14, 706 (1881).

³⁾ C h a r l e s G e r h a r d t, sa vie etc. Seite 247.

⁴⁾ Pogg. Hdw. II 1241, III 1406.

voetre éloignement de Paris rendrait cette collaboration un peu difficile. Il faut vous dire que mon éditeur qui a aussi une maison à Leipzig, fera lui même paraître une édition allemande: celle-ci se fait ici en ce moment sous mes yeux par le doct. Julius Lehmann de Dresde. Toutes les mesures sont prises pour qu'à partir du 2^e volume les deux éditions paraissent en même temps en France et en Allemagne: nous avons même dû pour cela suspendre la mise en vente du 2^e volume, parcequ'un libraire de Leipzig a déjà pris les devants. R. Wagner m'avait, il y a trois mois, demandé l'autorisation de faire cette traduction: je lui ai répondu que nous préférions attendre encore quelque temps pour ne pas porter préjudice à l'édition française. Mais Wagner n'a pas tenu compte de mon observation et s'est mis aussitôt à publier une traduction sans mon assentiment. Vous comprenez que c'est là un procédé pas trop cavalier, et il ne nous reste plus qu'à publier nous même une Originalausgabe; si Wagner ne cesse pas sa traduction nous le poursuivrons en contrefaçon.

Voilà, mon cher Monsieur, assez de besogne pour moi comme bien vous pensez. Je souhaite que vous trouviez en Angleterre une position qui vous convienne. J'espère bien qu'à votre passage à Paris vous ne manquerez pas de venir me voir; vous trouverez toujours chez moi un accueil cordial et tout allemand.

Mes compliments sincères

Ch. Gerhardt.

Den wissenschaftlichen Arbeiten A. v. P l a n t a s über die Pflanzenalkaloide brachte Kekulé volles Verständnis entgegen, und die historischen Einleitungen zu den Abhandlungen über Nikotin und Coniin zeigen, wie aufmerksam die beiden Autoren die chemische Fachliteratur durcharbeiteten. Aber doch ist Kekulé später auf das Gebiet der Pflanzenalkaloide, auf dem er mit v. P l a n t a einer der Pioniere war, nicht wieder zurückgekommen.

A. v. P l a n t a faßte damals den Plan, die zahlreichen in der Nähe von Reichenau vorkommenden Mineralquellen zu analysieren. Die Untersuchung der Quellen an ihrem Ursprung machte Kekulé, der sie in Gemeinschaft mit v. P l a n t a vornahm, mit der weiteren Umgebung von Reichenau bekannt. Ferner analysierten v. P l a n t a und Kekulé zusammen die Kalksteine von Zizers im Kanton Graubünden¹⁾ und führten die Analysen von menschlichen Gallensteinen aus²⁾. Wir werden dann sehen, daß Kekulé später in Heidelberg noch mehrfach tierische Stoffwechselprodukte untersuchte.

Von Mineralquellen wurde zunächst die Schwefelquelle unfern des Dorfes Serneus im hinteren Teile des Prätigau, einem Seitentale des

¹⁾ A. 87, 366 (29. Sept. 1853); [Band II, 46].

²⁾ A. 87, 367 (29. Sept. 1853); [Band II, 47].

Rheins im Kanton Graubünden, analysiert¹⁾, später die schon von Paracelsus gerühmten Stahlquellen oder Eisensäuerlinge von St. Moritz²⁾ im Ober-Engadin, ebenfalls im Kanton Graubünden gelegen. Die Veröffentlichungen der Analysen in den Annalen und in von A. v. Planta verfaßten Broschüren lenkten die Augen der Aerzte der gebildeten Welt auf die genannten Quellen und bereiteten vor allem den Aufschwung von St. Moritz zu einem internationalen Weltbade vor. Später analysierte A. v. Planta noch viele andere schweizer Heilquellen, eine Tätigkeit, die „seinem eigenen Heimatlande zu einer Quelle des Wohlstandes“ wurde³⁾. Ehe sich Herr v. Planta verheiratete, hatte er weite Reisen unternommen, die ihn nicht nur nach Holland und England, sondern auch nach Frankreich und Italien, nach Norwegen und bis in den Orient führten. Er war ein Mann von trefflichen Eigenschaften, ein weiches Gemüt mit festem Charakter verbindend, im besten Sinne weltmännisch gebildet, begeistert für Naturerkenntnis und für das Wohl seiner Heimat, dabei im Umgang von gewinnender Liebenswürdigkeit, der Kekulé das Abhängigkeitsverhältnis so wenig als möglich fühlen ließ. So kann es uns nicht wundern, daß Kekulé die auf Schloß Reichenau verlebten anderthalb Jahre in glänzender Erinnerung behielt. Bald verknüpften ihn mit v. Planta die Bande einer dauernden Freundschaft. Rührend kommt in Briefen von Planta an Kekulé in den Jahren 1858 und 1861 die Freude an Kekulé's erfolgreicher wissenschaftlicher Laufbahn zum Ausdruck.

Unvergeßlich standen Kekulé die Graubündener Landschaftsbilder vor der Seele. „Wer die Schweiz nicht auch im Winter gesehen hat, der weiß nicht, wie großartig sie ist“, sagte er mir einmal, als er von den einsamen Winterspaziergängen von Reichenau ins Engadin und den Prätigau schwärmte. In dieser Einsamkeit und Ruhe reifte Kekulé's Eigenart. Neben oft angestregter, praktischer chemischer Arbeit, auf das Angenehmste unterbrochen durch den ungezwungenen Verkehr mit der Familie v. Planta und der anmutigen Schwägerin v. Plantas und weite Fußwanderungen, fanden ihn die Nächte, auch im Winter, trotz der Kälte seines Zimmers, bei den Literaturstudien.

¹⁾ A. 87, 364 (29. Sept. 1853); [Band II, 48].

²⁾ A. 90, 316—322 (13. Juli 1854): [Band II, 48]; damals war Kekulé schon bei Stenhouse in London Assistent.

³⁾ Nekrolog über Dr. phil. Adolf v. Planta, Reichenau. Jahresb. 38 der Naturforschenden Gesellschaft. Graubünden, Jahrgang 1894/95.

*K e k u l é wird Privatassistent bei Prof. S t e n h o u s e am
Bartholomäus Hospital in London.*

Aber lange hielt es Kekulé in Reichenau nicht aus. Er schrieb darüber an Liebig, wohl zu Neujahr 1853 — der Brief ist nicht erhalten — und Liebig antwortete ihm:

München, 2. Febr. 53.

Lieber Herr Kekulé,

Ich habe mir gedacht, daß Sie in Reichenau nicht lange aushalten würden. Leider weiß ich Ihnen im Augenblick keinen passenden Platz vorzuschlagen. Die hiesige Assistentenstelle ist besetzt und ein Wechsel steht nicht in Aussicht. Ich empfang vor einiger Zeit ein Schreiben von einem Herrn Hubert Freiherr v. Stücker (ich kann wenigstens den Namen nicht anders lesen), der mich ersucht, ihm einen jungen Mann als Lehrer für eine Ackerbauschule vorzuschlagen. Die Besoldung beträgt frcs 1500 (Franken). Erkundigen Sie sich doch einmal danach und geben Sie mir Nachricht, welche Grundlage dieses Project hat. Es war Chemie. Botanik und Zoologie, Physiologie der landwirtsch. Pflanzen, Physik, Technologie u. specielle Feldmesserkunst verlangt, dies ist sehr viel zusammengekommen.

Herzlichst Ihr

Dr. Just. Liebig.

Kekulé antwortete darauf in einem Briefe von

Reichenau bei Chur $\frac{20}{3}$ 53.

Hochgeehrtester Herr!

Ich erlaube mir Ihnen beiliegend die Resultate meiner seitherigen Beschäftigung im Laboratorium zuzusenden, mit der Bitte sie — wenn Sie sie der Veröffentlichung werth halten — in Ihre Annalen aufnehmen zu wollen.

Sie sind nicht ohne Mühe gewonnen worden; abgesehen von den Schwierigkeiten der Reindarstellung so schwer krystallisirender Substanzen, wirkte hemmend und besonders verzögernd auf die Arbeit ein, daß ich hier vollständig mir selbst überlassen, jeden Rath's eines geübteren Chemikers entbehre.

So unvollständig die Arbeit auch ist, hoffe ich doch, daß Sie aus der Wahl des Gegenstandes sehen, daß ich Ihren Rath mich wesentlich mit Darstellung von Präparaten zu beschäftigen, richtig verstanden. Hofmann's Arbeit über die flüchtigen Basen hat natürlich als Vorbild gedient; einer directen Wiederholung der Hofmann'schen Versuche wurde eine Anwendung der von ihm gegebenen Methode auf andere Körper vorgezogen.

Wir sind damit beschäftigt, Coniïn und Chinolin in derselben Weise zu behandeln, und hoffe ich Ihnen bald weitere Resultate zuzusenden zu können.

Von der mir durch Sie vorgeschlagenen Lehrerstelle an einer Ackerbauschule habe ich natürlich hier — vollständig von aller Welt getrennt — nichts weiter hören können. Obgleich ich nicht abgeneigt wäre, eine solche oder ähnliche

Lehrerstelle anzunehmen, würde ich doch eine Stellung, die mir gestattete, mich spezieller mit Chemie zu beschäftigen, vorziehen. Ich wiederhole daher meine Bitte, bei etwa an Sie kommenden Anfragen an mich denken zu wollen.

Indem ich mich noch des mir von Herrn von Planta gewordenen Auftrags, Ihnen seine hochachtungsvollen Grüße zu übermachen entledige — zeichne

mit aller Hochachtung

Ihr
dankbarer Schüler
Dr. Aug. Kekulé.

Als sich John Stenhouse, ein früherer Schüler Liebig's aus der Gießener Zeit, Professor an dem Bartholomäus-Hospital in London, an Liebig wandte, ihm zwei Assistenten zu besorgen, empfahl ihm Liebig Heinrich Buff und August Kekulé. Durch seinen damaligen Vorlesungsassistenten W. Mayer ließ er an Kekulé schreiben:

Sie haben für Herrn Stenhouse quantitative und qualitative Untersuchungen zu machen, gar nichts mit einer Vorlesung zu schaffen: Die Arbeitszeit ist von Morgens 9—4 Uhr Mittags; Sonntag ist frei. Der Gehalt beträgt im Anfang 60 Pfund jährlich und steigt, wenn Herr Stenhouse befriedigt ist. Die Kosten der Reise nach London trägt Herr Stenhouse. Außerdem läßt Ihnen Liebig sagen, daß es gut mit Herrn Stenhouse umzugehen sei, und daß Alle, die bis jetzt bei ihm gewesen seien, Carrière gemacht hätten, kurz daß er Ihnen die Stelle in jeder Hinsicht empfehlen könnte (Brief vom 6. September 1853).

„Aber ich hatte wenig Lust anzunehmen“ erzählte 1892 Kekulé, „weil ich ihn, wenn ich mir den Ausdruck gestatten darf, für einen Schmierchemiker hielt. Zufällig kam nun Bunsen zum Besuch seines Schwagers nach Chur, auf dessen Landgut ich ihn zuerst kennen lernte. Ich besprach mit ihm das Anerbieten von Stenhouse, und er rieth mir, auf alle Fälle anzunehmen. Ich würde eine neue Sprache kennen lernen, aber Chemie würde ich nicht lernen. Ich ging also nach London, wo ich als Assistent von Stenhouse nicht besonders viel profitirte“¹⁾.

In London hatte Kekulé an seinem Stiefbruder Karl Kekulé einen Anhalt. Schon oben hatte ich zu erzählen, daß Karl Kekulé als Großkaufmann zu Reichtum gelangt war und seinem Bruder August die Mittel gewährt hatte, in Paris zu studieren. An dem noch nicht lange gegründeten Royal college of chemistry entfaltete August Wilhelm Hofmann, der von Bonn aus 1845 einem Ruf nach London gefolgt war, eine glänzende Lehr- und Forschertätigkeit. Kekulé hatte ihn schon

¹⁾ Band II, 950.

in Gießen kennengelernt, trat ihm jedoch in London nicht näher. Wohl aber kam er bald in einen für ihn höchst lehrreichen Verkehr mit dem geistreichen Alexander Williamson, auch lernte er den scharfsinnigen William Odling und den Entdecker der ersten metallorganischen Verbindungen Edward Frankland kennen.

Zu derselben Zeit gingen übrigens nicht nur der eben erwähnte Heinrich Buff, sondern auch noch andere junge deutsche Chemiker als Privatassistenten englischer Gelehrter nach London.

Bei Alexander Williamson trat Reinhold Hoffmann als Privatassistent in Stellung und bei Warren de la Rue ein Schüler Wöhlers: Hugo Müller.

Stenhouse, Williamson und Warren de la Rue hatten in Gießen bei Liebig studiert und so war es nur natürlich, daß sie gern Privatassistenten aus Liebigs und Wöhlers Schule nahmen.

Ein anschauliches Bild von den freundschaftlichen Beziehungen der drei jungen Deutschen entwirft Reinhold Hoffmann, dem ich zunächst das Wort überlasse. Anknüpfend an seine weiter oben eingeflochtenen Mitteilungen über das Zusammensein mit Kekulé in Gießen, erzählt er von der Londoner Zeit.

Unsere Wege vereinigten sich dann wieder als Kekulé den Schauplatz seiner Tätigkeit aus der idyllischen Abgeschiedenheit von Schloß Reichenau in die Weltstadt London verlegte. Kekulé traf daselbst zu Weihnachten 1853, ich zu Neujahr 1854 ein und sehr bald nachher kam als Dritter in dem künftigen Londoner Kleeblatt auch Hugo Müller dort an.

Kekulé hatte eine Assistentenstelle bei Stenhouse im Bartholomäus-Hospital durch Liebigs Vermittlung erhalten und, als er diesen auf der Reise von Reichenau nach London in München besuchte, dort Hugo Müller kennen gelernt, der aus derselben Veranlassung zu Liebig kam, da er von diesem an Warren de la Rue als Assistent empfohlen worden war. Ich selbst war durch Roscoe, der damals neben mir in Bunsens altem Laboratorium in Heidelberg arbeitete, mit Williamson bei einem Besuch des letzteren in Heidelberg bekannt und von ihm als Assistent im University-College angenommen worden. Kekulé bezog mit mir eine gemeinschaftliche Wohnung, die uns mehr Behaglichkeit bot, als wenn jeder sich allein häuslich eingerichtet hätte. Das Sprichwort: „Wenn Du Dich mit Deinem besten Freund entzweien willst, so beziehe mit ihm dieselbe Wohnung“, bewährte sich bei uns nicht. Unsere Freundschaft wurde nur noch enger in dem täglichen Abendverkehr. Als Kekulé mir von der Begegnung mit Hugo Müller und seinem demnächstigen Eintreffen erzählte, sagte er: „Den können wir brauchen, der kommt von Göttingen und weiß etwas.“ Das bewährte sich denn auch. Bald wurde der Dreibund geschlossen. Hatten wir vorher die Dinge von zwei Seiten angesehen, so prüften wir sie jetzt um so gründlicher von der dritten.



Abb. 23. Hugo Müller.
A. K.—Z.

War Kekulé's Berufsthätigkeit bei v. Planta nüchtern gewesen, so wurde sie jetzt bei Stenhouse nur noch trockener, wenn auch die Untersuchung der fremden Drogen manches Neue darbot, so war die persönliche Veranlagung von Stenhouse doch nicht geeignet, einen freundschaftlichen Verkehr aufkommen zu lassen. Seine Erfrischung und Erholung suchte und fand Kekulé bei Williamson im University College, wo er mich öfter auf dem abendlichen Heimweg abholte. Kam dann noch Odling dazu, so war bald die friedliche Schlacht über die Beziehungen der Atome und der Radikale untereinander, und zu ihren Oberbefehlshabern Gerhardt, Laurent, Kolbe u. a. m. im Gang, und die Hiebe fielen hageldicht. Ganz unverdienter Weise be-

kam auch Stenhouse manchmal etwas ab, wenn die chemische Konstitution des zuletzt „Herausgeholt“ gestreift wurde. Das Gutachten von Hugo Müller konnte meistens erst am nächsten sonntäglichen Ausflug eingeholt werden, da er zu entfernt wohnte, um allabendlich mit ihm verkehren zu können. Doch kamen wir auch mit ihm öfter zusammen, und so oft es geschah, lenkte die Unterhaltung unbewußter und unbeabsichtiger Weise immer wieder auf das Gebiet der theoretischen chemischen Tagesfragen ein. Dieser freundschaftliche Verkehr kam uns allen zu statten; die engen Schranken der Schulmeinungen fielen im Angriff und in der Verteidigung aufgestellter Probleme, und wenn auch der Streit der Meinungen sich manchmal ins Uferlose verlor, so fanden wir uns doch immer wieder unter Kekulé's Führung zusammen in dem Bestreben, bis zur Grenze des Erkennbaren vorzudringen und jeden Weg zu prüfen, ob er dahin führen könne. Daß Kekulé erst in der Zeit des Londoner Aufenthaltes sich selbst und seine Stärke in theoretischen Betrachtungen erkannte, darf als tatsächlich feststehend angesehen werden; daß aber diese Erkenntnis größtenteils in den zwanglosen Unterhaltungen der angeführten Art fußte, glaube ich versichern zu können. Nicht als ob ich diese Unterhaltungen als Ursache seiner Geistesentfaltung bezeichnen wollte, wohl aber als Begleiterscheinung, aus der sein Entwicklungsgang näher erkannt werden kann. Selbstverständlich beschränkten sich die freundschaftlichen Unterhaltungen nicht auf den engen Kreis der Nächststehenden, sondern dehnten sich auf den größeren der Londoner und englischen Gelehrtenwelt überhaupt aus, die Kekulé während seines längeren Aufenthaltes in London allmählich kennen lernte. Genannt sei nur

A. W. Hofmann, an den Kekulé besonders empfohlen war, Graham, der damals die erste Professur am London-University-College inne hatte und Frankland, der zuweilen nach London kam. Auch eine größere Zahl jüngerer deutscher Chemiker, so namentlich Peter Griëß, sind hier hinzu zurechnen. Mancher Keim aus dem Londoner Leben trat bei Kekulé erst später in die Erscheinung. Ich glaube, daß sein Streben, die Eigenschaften der Radikale bzw. der organischen chemischen Verbindungen überhaupt auf die Eigenschaften der sie bildenden Elemente zurück zu führen, aus solchen Keimen herausgewachsen ist. Von dem Bestreben den Radikalen von allen Seiten aus zuzusetzen, sie ebenso wenig wie die Typen, als etwas absolutes gelten zu lassen, bis zu der Erkenntnis, daß bei den organischen Verbindungen die Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs allein das Maßgebende für die Verbindungsfähigkeit mit anderen Elementen und Atomgruppen und für die Umwandlungsfähigkeit der Verbindungen ist, war nur ein kleiner Schritt.

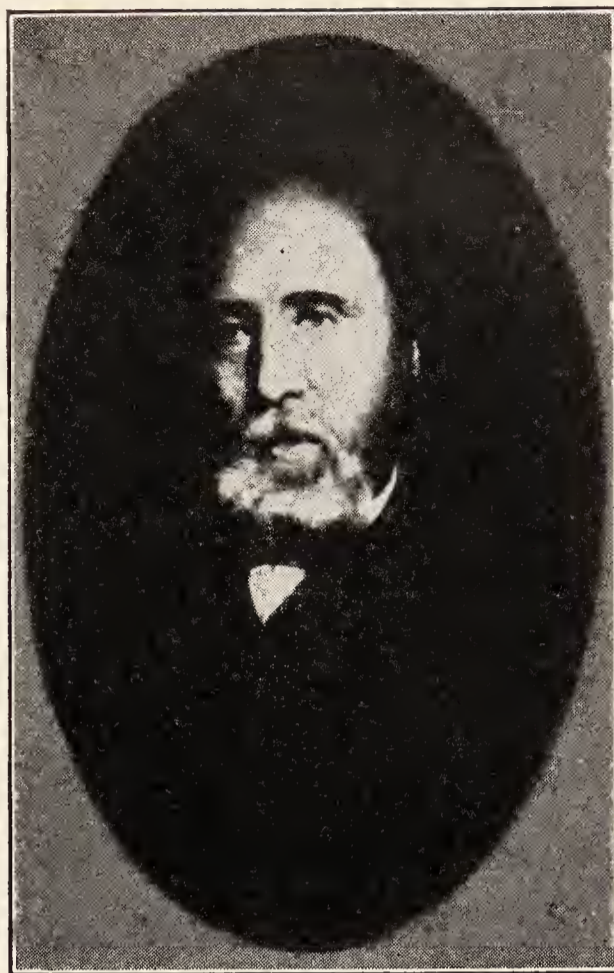


Abb. 24. Das Bild von John Stenhouse verdanke ich meinem befreundeten Kollegen Professor P. Philipps Bedson.

Nach außen, in Abhandlungen ist Kekulé's Privatassistententätigkeit bei Stenhouse nicht hervorgetreten. Wohl erzählte mir Kekulé, daß er kurz nach Antritt seiner Stellung Fehler in den Analysen seines Amtsvorgängers entdeckt habe.

Stenhouse übergab ihm neue Drogen zu untersuchen, die sein Freund Hanbury¹⁾ geschickt hatte. Bei dem Nachahmungstalent Kekulé's erlebte man die Zeit gleichsam mit: „Da haben Sie etwas Neues von Hanbury, sehen Sie, ob Sie etwas Neues herausholen können.“ Ein bekräftigendes „Pht“ endete die Rede von Stenhouse. Natürlich konnte diese Art der Arbeit Kekulé's Geist weder anregen noch befriedigen. Aber dafür sorgte vor allen Williamson. Ich erinnere daran, daß Kekulé vor wenigen Jahren in Paris die Entdeckung der Monocarbonsäureanhydride durch Gerhardt gleichsam miterlebt hatte und daß er in Williamson mit dem Gelehrten umging, dem die Chemie gerade die Aufklärung der Bildungsweise und die Synthese der einfachen

¹⁾ Pogg. Hdw. III, 581.



Abb. 25.

Alexander Williamson.

(Das Bild verdanke ich dem mir befreundeten Prof. Marsh in Oxford, es entstammt der Chemical Society in London.)

und gemischten Aether, der Anhydride der Alkohole verdankte.

Im Gedächtnis blieb mir folgende Erzählung Kekulé's, die charakteristisch für seinen Verkehr mit Williamson ist: „Warum haben Sie eigentlich die Säureanhydride nicht entdeckt und haben das Gerhardt überlassen,“ fragte ich Williamson eines Tages. „Die Verallgemeinerung Ihrer Synthese der Aether aus den Salzen der Alkohole und der Jodverbindungen der Alkoholradicale, zur Gewinnung der Säureanhydride aus den Salzen der Säuren und den Säurechloriden lag doch nahe.“ „Ich hatte ja kein Säurechlorid zu meiner Verfügung“, entgegnete Williamson. „Doch“, sagte ich ihm, „das Benzoylchlorid war längst durch Einwirkung von Chlor auf Bittermandel-

öl von Wöhler und Liebig dargestellt“¹⁾).

Bei Gelegenheit einer 1892 gehaltenen Rede, aus der ich mehrfach Stellen anführte, sprach sich Kekulé über Williamsons Einfluß folgendermaßen aus, nachdem er vorher über Stenhouse geredet: „Durch Vermittlung eines Freundes, den ich aufsuchte,“ — Reinhold Hoffmann ist gemeint — „kam ich aber in Beziehung zu Williamson. Dieser hatte damals seine Aethertheorie schon veröffentlicht und arbeitete über mehrbasische Säuren, speciell über Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Schwefelsäure.

Die Chemie stand damals an einem Wendepunkt; die Theorie der mehrbasischen Radicale war im Entstehen. Bei Williamson verkehrte der geistreiche Odling. Williamson drang auf klare Formeln, ohne Kommata und Kolbe'sche Schnallen oder Gerhardt'sche Klammern. Das war eine vorzügliche Schulung, die den Geist unabhängig machte“²⁾).

¹⁾ A. 3, 262 (1832).

²⁾ Band II, 950.

Im Frühjahr 1854 brach der Streit zwischen Hermann Kolbe und Charles Gerhardt, sowie Alexander Williamson aus, der sich im Quaterly Journal of the chemical society abspielte. Wir können überzeugt sein, daß Kekulé diesen Streit mit der größten Teilnahme verfolgte und dabei, wie die Ausführungen in seiner Thiacetsäurearbeit beweisen, ganz auf Seiten von Gerhardt und Williamson stand.

In einer Abhandlung „*Kritische Bemerkungen zu Williamsons Wasser-, Aether- und Säure-Theorie*“ griff Kolbe¹⁾ nicht nur Williamson, sondern auch Gerhardt an. Beide antworteten sofort in zwei Abhandlungen, die unzweifelhaft Kekulés Darlegungen in seiner in London damals ausgeführten Thiacetsäurearbeit weitgehend beeinflußten. Aus Gerhardts kurzer Antwort²⁾ will ich zwei Stellen hierhersetzen, in denen er seine Ansprüche geltend macht.

„Hr. Kolbe erglüht vor Unwillen über, wie er es heißt, ‚die Williamson’sche Wasser-, Aether- und Säure-Theorie‘. Ich begreife nicht, wie eine Theorie, deren erste und wichtigste Punkte vor mehreren Jahren durch mich aufgestellt wurden, jetzt auf einmal zur Williamson’schen Theorie geworden ist. Wer hat denn zuerst gesagt, das Wasser sei H^2O und nicht HO ; Kalihydrat sei KHO und nicht KO , HO , Kaliumoxyd sei K^2O und nicht KO ; Aether sei Ae^2O und nicht AeO ; sog. wasserhaltige Salpetersäure sei NHO_3 und nicht NO^5 , HO u. s. w.? Wer hat denn zuerst gesagt, der Alkohol sei die Weinsäure des Wassers? Wer hat denn die Schreibweise ersonnen, welcher sich Williamson und die anderen englischen Chemiker bedienen, um diese Zusammensetzungs-differenzen auszudrücken?“

Und weiter unten:

„Der Hauptpunkt aber, welcher jetzt die Chemiker in zwei Parteien trennt, liegt *in dem relativen Atomgewicht* zwischen Oxyden und Oxydhydraten, Aether und Alkohol, sogenannten wasserfreien und sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren. Nach der älteren Schule sind in allen Oxydhydraten im Alkohol, wie in den sogenannten wasserhaltigen einbasischen Säuren, die Elemente des Wassers enthalten. *Dieß nun habe ich zuerst vor allen anderen Chemikern geleugnet*: Kalihydrat, Alkohol, Essigsäure, sagte ich, enthalten kein Wasser; Berzelius und die ältere Schule verdoppeln die Atomgewichte dieser Körper und meinen,

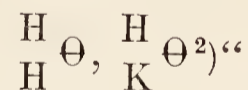
¹⁾ A. 90, 46—61 (1854); Quart. J. ch. soc. 7, 111—121 (1855).

²⁾ A. 91, 198—200 (1854): „Ueber Wasser-, Aether- und Säure-Theorie.“

sie enthalten Wasser. Dies ist der Fundamentalunterschied zwischen den beiden Theorien.

Lange Zeit bin ich allein mit L a u r e n t der Verteidiger meiner Meinung geblieben; später schloß sich uns C h a n c e l a n, und noch später W i l l i a m s o n. Beide letzteren Chemiker haben fast zu gleicher Zeit ihre vortrefflichen Versuche über die Aether veröffentlicht; ihre Resultate waren wichtige Beiträge zur weiteren Begründung der neuen Theorie; um die sich allerdings W i l l i a m s o n eigene Verdienste erworben hat; aber lange vor ihm derivirten L a u r e n t und ich vom Wasser, den Alkohol und den Aether, und schrieben sie AeHO und Ae²O, und was die wasserfreien Säuren betrifft, so waren sie von mir entdeckt, ehe noch W i l l i a m s o n sich darüber aussprach.“

Während G e r h a r d t auf den Inhalt der K o l b e'schen Kritik nicht weiter eingeht, zerzaust W i l l i a m s o n in seiner Antwort „Ueber K o l b e's chemische Formeln“¹⁾ die Ausführungen seines berühmten deutschen Gegners, dem er das Studium der theoretischen Abhandlungen von L a u r e n t, G e r h a r d t und B r o d i e empfiehlt. K o l b e gebrauchte noch in seinen Formeln die alten Aequivalentgewichte O = 8, C = 6, S = 16, während W i l l i a m s o n die von G e r h a r d t befürworteten Atomgewichte O = 16, C = 12, S = 32 stets benutzt. K o l b e schrieb daher Kalihydrat KO, HO. W i l l i a m s o n faßt seine Auseinandersetzung darüber in den Satz zusammen: „Kurz ausgedrückt: es hat sich herausgestellt, daß der Sauerstoff in solchen Verbindungen wie Kalihydrat, Aethyloxydhydrat u. a., nicht theilbar ist, daß er *Ein Atom* repräsentirt; und deshalb verdoppeln wir das Atomgewicht des Sauerstoffs, um Formeln wie die obigen zu vermeiden, welche den Sauerstoffgehalt jener Verbindungen durch zwei Atome ausdrücken, und wir schreiben:



Bei dem Lesen der weiteren Darlegungen muß man sich vor Augen halten, daß die Begriffe: Atom, Molekül und Aequivalent noch nicht in

¹⁾ A. 91, 201—228 (1854); On Dr. K o l b e's Additive Formulae. Quart. J. Ch. 7, 122—139 (1855).

²⁾ O = 8, Θ = 16; C = 6, Θ = 12; S = 16, Θ = 32.“ W i l l i a m s o n schlägt diese durchstrichenen Elementzeichen vor, um dadurch auszudrücken, daß den Atomen dieser Elemente ein doppelt so großes Atomgewicht zukommt, als es die meisten Chemiker seither annahmen.

der Art festgelegt waren, wie es bald darauf Kekulé seinen Fachgenossen vortrug¹⁾. So spricht Williamson von einem Atom Aether, von dem Atomgewicht des Aethers usw.

Nachdem Williamson seine Auffassung des Vorgangs der Aetherbildung verteidigt hat, geht er zum Angriff auf Kolbes Formel der Essigsäure über:



der gegenüber er seine Formel der Essigsäure $\begin{matrix} C_2H_3\Theta \\ H \Theta \end{matrix}$ verteidigte.

Williamson führte für das Radikal $C_2H_3\Theta$ den Namen „*Othyl*“ ein, zusammengezogen aus Oxy- und Aethyl.

Entdeckung der Thiacetsäure.

Unter den geschilderten wissenschaftlichen Eindrücken, die er in Paris und in London empfangen hatte, stellte Kekulé eine Betrachtung an, die ich der Einleitung seiner deutschen Abhandlung über die daraus hervorgewachsene Arbeit entnehme „*Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren*“²⁾.

„Wenn man die Verbindungen der anorganischen und der organischen Chemie nach Reihen ordnet, deren Typen den einfachsten Verbindungen der anorganischen Chemie entnommen sind, so sieht man leicht, daß auch in der organischen Chemie die Reihe von Verbindungen, deren Typus der Schwefelwasserstoff (H_2S) ist, vollständig der Reihe des Wassers gleich laufen müsse. Außer den Mercuptanen und neutralen Schwefelwasserstoffäthern, die den Alkoholen und Aethern der Wasserreihe entsprechen, müssen demnach auch die den Säuren, wasserfreien Säuren und Säureäthern entsprechenden Gruppen der Schwefelwasserstoffreihe erhalten werden können.“

Als Reagens um den Sauerstoff in Säuren, wasserfreien Säuren und Säureäthern durch Schwefel zu ersetzen, beabsichtigte Kekulé Schwefelphosphor zu verwenden; hatte doch Cahours mit Phosphorpentachlorid Sauerstoff in Monocarbonsäuren durch Chlor ersetzt. Er machte Williamson mit seiner Betrachtung bekannt und mit seiner Absicht zunächst die Essigsäure mit Schwefelphosphor zu behandeln. Williamson findet den Versuch sehr aussichtsvoll, er drängt Kekulé mehrfach, der jedoch in der Großstadt und bei seiner Assistententätigkeit keine

¹⁾ Lehrbuch I, 92.

²⁾ A. 90, 309 (13. Juli 1854); Band II, 57.

Zeit findet. Schließlich sagte er zu Kekulé: „Es muß versucht werden, wenn Sie's nicht machen, so versuche ich's.“ Das gab den Ausschlag. In der frühen Morgenstunde, vor Beginn seines Dienstes, in der ihm karg zugemessenen freien Zeit, führt Kekulé im Stenhouse'schen Laboratorium die Thiacetsäurearbeit aus. Freilich ließ sich der Gruch der Schwefelverbindungen nicht verbergen, und Stenhouse verhehlte sein Mißvergnügen nicht, als er merkte, daß Kekulé für sich arbeitete. Kekulé ließ daher durch Williamson seine Abhandlung „*On a new series of sulfurated acids*“ der Royal Society einreichen, wo sie in der unter Grahams Vorsitz am 5. April 1854 stattfindenden Tagung zur Verlesung kam. Sie wurde in den Proceedings of the Royal Society of London¹⁾, und in etwas ausführlicherer Form bald darauf, wie schon erwähnt, in Liebigs Annalen veröffentlicht und trägt dort den Titel „*Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger, organischer Säuren.*“

Auf diese Abhandlung gründet Kekulé seine Prioritätsansprüche auf die Grundzüge der Valenztheorie.

Kekulé führte das Phosphortersulfid und das Phosphorpentasulfid als Reagentien in die organische Chemie ein, durch die er nicht nur aus Alkohol und Aether: Mercaptan und Schwefeläthyl, sondern aus der Essigsäure die geschwefelte Essigsäure — von ihm Thiacetsäure genannt — aus dem Essigsäureanhydrid: Thiacetsäureanhydrid und aus dem Essigsäureäthyläther: Thiacetsäureäthyläther²⁾ gewinnt.

So wertvoll diese Reaktionsergebnisse an sich sind, viel wichtiger sind die theoretischen Betrachtungen, die Kekulé daran knüpft. Er vergleicht die Wirkungsweise der Phosphorsulfide auf Essigsäure mit der des Phosphorpentachlorids auf diese Säure. Im letzteren Falle zerfällt das Produkt in „Chloroethyl (Acetylchlorid)“ und Salzsäure, während bei der Anwendung der Schwefelverbindungen des Phosphors beide Gruppen vereinigt bleiben; „*weil*“ — heißt es in der deutschen Abhandlung — „*die den zwei Atomen Chlor äquivalente Menge Schwefel nicht teilbar ist*“.

¹⁾ 7, 37: „*On a new Series of Sulfurated acids*“. By Dr. August Kekulé, communicated by Dr. Sharpey, Sec. R. S. Received April 5, 1854. (Band II, 54.)

²⁾ Die Angabe von Kekulé, daß bei der Einwirkung von Fünffach-Schwefelphosphor auf Essigäther Thiacetsäureäther vom Siedep. 80° entsteht, hat sich als ein Irrtum herausgestellt, verursacht durch ein Gehalt des Essigäther an Alkohol. Auf reinen Essigäther wirkt Phosphorpentasulfid nicht ein; vgl. Wilhelm Michler, A. 176, 183 (1875); V. Meyer, B. 7, 1313 (1874); Lukaschewicz, Z. f. Ch. N. F. 4, 642 (1868).

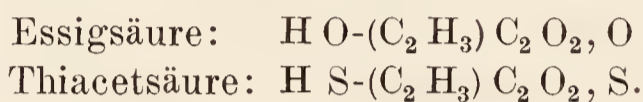
„Ich glaube bei der Gelegenheit darauf aufmerksam machen zu müssen, daß die neue (Gerhardt'sche) Schreibweise der Formeln wirklich ein besserer Ausdruck der Thatsache ist, wie die seither gebräuchliche Schreibart. Selbst wenn man, wie dies jetzt häufig geschieht, die *neuen Formeln* annimmt, mit Beibehaltung der *alten Äquivalente* (wenn man also Alkohol = $\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H O \end{matrix}$; Aether = $\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}$ schreibt etc.); so ist nicht einzusehen, warum Phosphorsulfid aus Alkohol Mercaptan = $\begin{matrix} C_4 H_5 S \\ H S \end{matrix}$ erzeugt, während Phosphorchlorid Chloräthyl und Salzsäure bildet ($C_4 H_5 Cl + HCl$); warum nicht diese eben so wie die beiden Gruppen: $C_4 H_5 S + HS$ vereinigt bleiben u. s. w. — Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Thatsache, daß 1 Atom Wasser 2 Atome Wasserstoff und nur 1 Atom Sauerstoff enthält; und daß die *Einem* untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 theilbar ist, während der Schwefel, wie Sauerstoff selbst, *zweibasisch* ist, so daß 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor.

„Die folgende Zusammenstellung zeigt deutlich die Beziehungen zwischen der Reihe des Wassers und des Schwefelwasserstoffs einerseits und der Salzsäure andererseits:

Typus Wasser $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} O$	Typus Schwefelwasserstoff $\begin{matrix} H \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}} \right\} S$	Typus Salzsäure 2 H Cl
Alkohol $\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}} \right\} O$	Mercaptan $\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ H \end{matrix}} \right\} S$	Chloräthyl + Salzsäure $C_2 H_5 Cl + H Cl$
Aether $\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}} \right\} O$	Schwefeläthyl $\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_5 \\ C_2 H_5 \end{matrix}} \right\} S$	Chloräthyl 2 $C_2 H_5 Cl$
Essigsäure $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ H \end{matrix}} \right\} O$	Thiacetsäure $\begin{matrix} C_2 H_2 O \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_2 O \\ H \end{matrix}} \right\} S$	Chloroäthyl + Salzsäure $C_2 H_3 O, Cl + H Cl$
Essigs. Anhydrid $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}} \right\} O$	Thiacets. Anhydrid $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_3 O \end{matrix}} \right\} S$	Chloroäthyl 2 $C_2 H_3 O, Cl$
Essigäther $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix}} \right\} O$	Thiacetsäureäther $\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} C_2 H_3 O \\ C_2 H_5 \end{matrix}} \right\} S$	Chloroäthyl + Chloräthyl $C_2 H_3 O, Cl + C_2 H_5 Cl$ “

In der dieser Zusammenstellung vorausgehenden Betrachtung sieht Kekulé mit Recht die Grundzüge der Valenztheorie. Allen seinen deutschen Fachgenossen ist er damit vorausgeeilt und tiefer als Williamson hat er erkannt, was er, wie wir demnächst sehen werden, als die Idee der Typen von Charles Gerhardt bezeichnete.

Fünf Jahre später wiederholt C. Ulrich¹⁾ auf Veranlassung seines Lehrers Kolbe die Darstellung der Thiacetsäure nach Kekulé und dehnt die Reaction auch auf die Buttersäure aus. Wie weit Kekulé der Kolbe'schen Schule damals schon voraus war, lehrt ein Blick auf die von Ulrich verwendeten Formeln:



Außerdem enthielt Kekulé's Thiacetsäurearbeit einen experimentellen Beweis für die Richtigkeit von Williamsons „*Othyl-Theorie*“²⁾. Williamson leitet die Formel der Essigsäure in der Art von der Formel des Aethylalkohols ab, daß zwei Wasserstoffatome des Aethylradicals des Aethylalkohols in der Essigsäure durch ein Aequivalent Sauerstoff ersetzt sind: „Viewing, therefore alcohol as water in which half the hydrogen is replaced by ethyle, $\text{C}_2 \frac{\text{H}_5}{\text{H}} \text{O}$ we shall consider acetic acid as containing one equivalent of oxygen in the place of two atoms of hydrogen of that radical, or $\text{C}_2 \text{H}_3 \frac{\text{O}}{\text{H}} \text{O}$.“

Dieses Radikal nannte Williamson, wie weiter oben schon erwähnt, „*Othyle*“, zusammengezogen aus „Oxygen-ethyle“. In der Essigsäure ist demnach extraradikaler und intraradikaler Sauerstoff enthalten.

Durch Schwefel wird mittelst Schwefelphosphor nur der extraradikale, oder wie man ihn später nannte, der typische Sauerstoff und nicht der intraradikale Sauerstoff der Essigsäure ersetzt, das ging aus Kekulé's Thiacetsäurearbeit deutlich hervor.

Die deutsche Uebersetzung seiner Arbeit, die er Liebig sandte, begleitete er mit folgendem Schreiben:

Chemical Laboratory Bartholomew's Hospital 19. Apr. 1854 London.
Hochgeehrter Herr!

Ich erlaube mir Ihnen beiliegend zwei kleine Notizen zuzusenden, mit der Bitte, sie in Ihre Annalen aufnehmen zu wollen. Das eine ist die Analyse zweier Mineralwasser, eine Arbeit, die ich noch in der Schweiz in Gemeinschaft mit Herrn

¹⁾ A. 109, 272 (1859).

²⁾ *On Etherification* by Alexander W. Williamson: The Quarterly Journal of the chemical society of London, 4, 229 (1851).

v. Planta ausgeführt habe. Die zweite enthält die Resultate einzelner Versuche, die ich hier im Laboratorium des Herrn Stenhouse ausgeführt habe und die mir nicht ganz ohne Interesse scheinen.

Ich versäume nicht Ihnen bei der Gelegenheit meinen Dank dafür auszudrücken, daß Sie mich der Einsamkeit der Schweiz entrissen und hier angebracht haben, was meiner Zukunft und Ausbildung von großem Nutzen sein muß. Gleichzeitig aber erlaube ich mir Ihnen zu wiederholen, was ich bei meinem letzten Aufenthalt in München äußerte, daß das höchste Ziel was mir dermalen vor Augen schwebt eine deutsche Docentencarrière ist. Sollten Sie also gelegentlich eine Stelle finden, die auf dem Wege dazu liegt und mich für befähigt dazu halten, so würden Sie mich für immer verpflichten, wenn Sie an mich denken wollten.

Mit größter Hochachtung
Ihr Schüler
Dr. Kekulé.

L i e b i g antwortete:

München, 7. Mai 54.

Lieber Freund,

Sie empfangen durch H. Pauli diese Zeilen, einen jungen, trefflichen Chemiker, den ich Ihnen angelegentlichst zu empfehlen mir erlaube.

Ihre beiden Untersuchungen über das Mineralwasser und die neue Reihe von schwefelhaltigen Säuren habe ich erhalten. Die letztere Arbeit ist an werthvollen Resultaten reich und wird eine Zierde der Annalen abgeben: sie wird sogleich gedruckt.

Ich freue mich zu hören, daß es Ihnen in London gefällt. Wegen einer Lehrstelle werde ich Ihren Wunsch im Auge behalten. Sehr wesentlich müßte dieser durch eine Reihe guter Arbeiten gefördert werden, wozu Sie freilich jetzt weniger Zeit haben werden.

Herzlichst
Ganz d. Ihrige
Dr. Justus v. Liebig.

Schon damals in England entwickelten sich bei August Kekulé die Anschauungen, aus denen später die Structurchemie herauswuchs viel weiter, als er sie in seiner deutschen Thiacetsäureabhandlung niederlegte; deren Ausarbeitung in das erste Halbjahr seines Aufenthaltes in London fällt. Er selbst schilderte das in der ihm eigenen anziehenden Art und Weise bei Gelegenheit des 25jährigen Jubelfestes der Benzoltheorie in Berlin im Jahre 1890 und gewährte uns so einen Einblick in sein geistiges Schaffen (Band II, 941).

„Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei,

am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt; „outside“, auf dem Dache des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten, wie größere zwei kleinere umfaßten, noch größere drei und selbst vier der kleinen festhielten und wie sich Alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister Kopp, mein hochverehrter Lehrer und Freund in seiner „Molecularwelt“¹⁾ uns in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vor ihm. Der Ruf des Conducteurs: „Clapham road“ erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Theil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Structurtheorie“²⁾.

Allein erst mehrere Jahre später veröffentlichte Aug. Kekulé die von ihm zu Papier gebrachten Skizzen jener Traumgebilde. Das Traumhafte war dann längst von ihnen abgefallen und die ehemaligen Traumgebilde hatten eine feste Form angenommen.

Schon acht Monate nach seiner Ankunft in London war Reinhold Hoffmann wieder nach Deutschland gegangen, dort erkrankt und nicht mehr nach London zurückgekehrt. Noch inniger schloß sich Aug. Kekulé an Hugo Müller an. Von seinen Mitassistenten bei Stenhouse, Buff und Divers war ihm Edward Divers besonders sympathisch, den er sehr hochschätzte und dem er die freundschaftlichsten Gesinnungen bewahrte. Divers erzählte mir in einem Brief folgendes von dieser Zeit:

Kekulé carried out his work on thiactic acid in Stenhouse Laboratory. Kekulé said that Stenhouse murmured sometimes at Kekulé's giving too much time to it, that was all. Stenhouse had spent many years in Germany and was of a very kindly nature. He was an „old bachelor“. Besides his work on vegetable products, he had much to do with if he did got discover furfurol, fucusol, quinone, chloropicrine etc.

Kekulé had to make all his phosphorous sulfides. He used to melt sulphur

1) „Aus der Molecularwelt.“ Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchhandlung, 1882.

2) Band II, 941.

in a Florence oil-flask in a slow stream of carbonic acid, and then occasionally add some amorphous phosphorus, the addition being followed by a mild explosion.

Williamson founded „valency“ so far as the combining power of a binary radical is concerned. He said the oxygen atom „holds together“ the H and C_2H_5 (see obituary by myself)¹⁾.

When Kekulé and Buff²⁾ arrived in London, the former knew practically no English; Buff spoke it badly. When Buff left London he still spoke it in the same way, whereas Kekulé had mastered it and spoke it very well indeed.

Kekulé in the laboratory, when the day's work was over used to argue with us the new chemistry and illustrate it on the black board. He was an excellent glass blower and would blow a Liebig's pot bulbs in a few minutes.

Nachdem Kekulé's Absicht, das Lehrbuch von Gerhardt zu übersetzen, fehlgeschlagen war, faßte er bald darauf den Plan, eine deutsche Ausgabe von Laurents „*Méthode de Chimie*“ zu veranstalten und er erbittet dazu die Vermittlung von Liebig.

London, 4. VII. 54.

Chemical Theatre St. Bartholomews Hospital.

Geehrtester Herr!

Von dem verstorbenen Laurent erscheint im Augenblick ein kleines Werk unter dem Titel: *Méthode de Chimie*. Nach dem was mir bis jetzt von dem Buche zu Gesicht gekommen ist (es ist noch nicht vollständig gedruckt) enthält dasselbe, wie sein Titel andeutet, eine Diskussion und Kritik der verschiedenen chemischen Theorien. Eine englische Uebersetzung wird durch die Cavendish Society veran-

¹⁾ Proceedings of the Royal Society of London Series A. Vol. 78, Seite XXIV—XLIV (1907). (A.)

²⁾ Buff, Heinrich Ludwig vgl. Pogg. Hdw. 333, 213.

staltet. — Ich habe nun die Absicht das Büchlein ins Deutsche zu übersetzen, habe mit Herr Nicklès, der die französische Ausgabe besorgt, und durch ihn mit Mme Laurent die nötigen Verabredungen getroffen und habe nun an Herrn Vieweg in Braunschweig geschrieben. In dem Briefe an diesen Herrn sage ich: daß, falls er es für nötig hielte, über meine Befähigung Erkundigung einzuziehen, Sie ihm wohl die nöthige Auskunft geben würden. Sollte also Herr Vieweg sich darum an Sie wenden, so würden Sie mich sehr verbinden, wenn Sie mir bezeugen wollten, daß Sie mir die zu einer solchen Arbeit nötigen Kenntnisse zutrauen. —

Ueber die schwefelhaltigen Säuren, von denen ich Ihnen neulich schrieb, habe ich seitdem fast keine Versuche angestellt, da meine Zeit für Herrn Stenhouse zu sehr in Anspruch genommen ist; die Untersuchung dieser Körper muß auf spätere, bessere Tage verschoben werden.

In etwa 4 Wochen wird Herr Stenhouse sein Laboratorium auf kurze Zeit schließen, und ist es möglich, daß ich dann nach Deutschland gehe. —

Mit der Versicherung der größten Hochachtung

dankbarst Ihr

Dr. A. Kekulé.

Kekulé's Bewerbung um einen Lehrstuhl der Chemie in Zürich.

1854.

In das Jahr 1854 fällt die Begründung des Züricher Polytechnikums mit drei Lehrstühlen der Chemie, einem für allgemeine, einem zweiten für technische und einem dritten für pharmazeutische Chemie. Der schweizer Kultusminister Dr. Kern bot Gerhardt¹⁾ an, sich einen dieser Lehrstühle auszuwählen. Allein Gerhardt konnte sich nicht dazu entschließen, Frankreich zu verlassen. Immerhin hat dieser Ruf günstig auf Gerhardt's ein Jahr später erfolgte Ernennung zum Prof. der Chemie an der Akademie in Straßburg, seiner Geburtsstadt, gewirkt. Wohl im Hinblick auf seine Beziehungen zu der einflußreichen Familie v. Planta hielt es Kekulé nicht für aussichtslos sich um die Professur der allgemeinen Chemie zu bewerben. Er bittet natürlich in erster Linie Liebig um eine Empfehlung und schreibt ihm am 1. Nov. 1854.

Hochgeehrter Herr!

Ich finde in diesen Tagen in deutschen Zeitungen, daß die Lehrstellen des neu gegründeten schweizerischen Polytechnikums in Zürich zur Bewerbung ausgeschrieben sind. Unter diesen befinden sich auch 3 Lehrstellen der Chemie: eine für allgemeine Chemie, eine für Pharmacie und eine dritte für technische Chemie. Obgleich es vielleicht die Augen etwas hoch richten heißt, so glaube ich doch es

¹⁾ Charles Gerhardt, *sa vie, son œuvre, sa correspondance* 1816—1856. Document d'histoire de la chimie par Edouard Grimmaux, membre de l'Institut, Charles Gerhardt, Ingenieur. Paris 1900. Vgl. S. 255.

wagen zu müssen und als Aspirant für die erstere Stelle — für die allgemeine Chemie also, auftreten zu sollen. Ich gedenke den Herrn in der Schweiz meine wenigen Abhandlungen einzuschicken und einige Empfehlungen beizufügen, ich erlaube mir also Sie um eine solche zu bitten. Sie haben mir öfter Beweise Ihrer Theilnahme für mich gegeben und mich mehrmals in meiner Absicht mich dem Unterrichtsfache zu widmen unterstützt, so daß ich wohl wagen darf mich mit einer solchen Bitte an Sie zu wenden. Ich werde mich bemühen auch einzelne Empfehlungen von hier und von Paris beizubringen und gedenke die Herrn Wurtz und Regnault darum zu ersuchen, welche letzterem Sie mich zu introduciren so gefällig waren.

Da der letzte November als letzter Termin der einzuschickenden Bewerbungen festgesetzt ist, erlaube ich mir noch Sie darum zu ersuchen, mir eine Empfehlung — wenn Sie überhaupt mich mit einer solchen beehren wollen — ohne großen Zeitverlust hierher senden zu wollen, damit dieselbe noch vor Ablauf der Frist in Zürich eintreffen kann.

Ich bin vor Kurzem während der Ferienzeit des Stenhouse'schen Laboratoriums mehrere Wochen in Deutschland gewesen; meine Absicht war wesentlich die Münchener Ausstellung zu besuchen, doch hat mich nachher der Cholera-schrecken davon abgehalten. Die äußerst interessanten Beobachtungen über Cholera, die Sie Herrn Stenhouse neulich schrieben, ist dieser so gefällig gewesen, mir mitzutheilen. Herr Stenhouse ist seit einigen Tagen wieder im Laboratorium von dem ihn mehrere Tage Krankheit entfernt gehalten. Herrn Prof. Hofmann habe ich seit seiner Rückkehr von Deutschland noch nicht gesehen; ich habe mehrmals ihn aufsuchen wollen, habe ihn aber bis jetzt nie angetroffen.

Indem ich Sie bitte, mir es nicht übel nehmen zu wollen, daß ich Sie mit diesem Brief und meinem Gesuch belästige, verbleibe ich mit größter Hochachtung
stets Ihr dankbarer Schüler

Dr. Kekulé.

Meine Adresse ist:

Aug. Kekulé Ph. D.

Chemical Theatre St. Bartholomews Hospital

London.

Da Liebig nichts von sich hören ließ, wiederholte Kekulé seine Bitte in folgendem Briefe:

London, 15. Nov. 1854.

Hochgeehrtester Herr!

Vor einiger Zeit schrieb ich an Sie, theilte Ihnen mit, daß ich die Absicht habe mich um eine der Lehrstellen am polytechnischen Institut zu Zürich zu bewerben und bat Sie mir zu dem Zwecke ein Zeugniß zustellen zu wollen.

Da das Ende des Monats, der letzte Termin für zu machende Eingaben, schon sehr nahe, und ich von Ihnen noch keine Antwort habe, erlaube ich mir Sie nochmals mit diesen Zeilen zu belästigen um meine frühere Bitte zu wiederholen.

Ich habe mich noch an verschiedene deutsche und einzelne französische Chemiker gewandt mit einer ähnlichen Bitte; von den Herrn Will, Kopp, Wöhler, Bunsen, Pelouze, Wurtz, Cahours und Gerhardt habe ich bereits ein Paar Zeilen

erhalten; auch bin ich der freundlichen Unterstützung einiger englischen Gelehrten (Hofmann, Stenhouse, Graham, Williamson) sicher. So ausgerüstet denke ich mein Glück zu versuchen. Ich sehe recht gut ein, daß es ein kühnes Unternehmen ist, auch bin ich keineswegs sanguinisch in Rücksicht auf den Erfolg, aber ich glaube es mir und meiner Zukunft schuldig zu sein, es wenigstens zu versuchen.

Sollten Sie — woran ich bei der freundschaftlichen Teilnahme, die Sie mehr als einmal für mich gezeigt, kaum zweifeln kann, sich für die Sache interessiren und mich unterstützen wollen, so möchte ich Sie bitten, mir in möglichster Kürze (denn die Zeit drängt) ein paar Zeilen zustellen zu wollen.

Mit größter Hochachtung
herzlichst

Ihr dankbarer Schüler

Dr. Aug. Kekulé.

Chemical Theatre St. Bartho-
lomew's Hospital.

Da Liebig beharrlich schwieg, so schrieb Kekulé ein drittes Mal:

Chemical Theatre St. Bartho-
lomew's Hospital London.

20. 11. 54 ¹⁾.

Hochgeehrtester Herr!

In zwei Briefen, die ich früher an Sie zu richten die Ehre hatte, setzte ich Sie davon in Kenntniß, daß ich die Absicht hatte als Candidat für die Lehrstelle der allgemeinen Chemie an der polytechnischen Schule in Zürich aufzutreten; und erlaubte ich mir Sie darum zu ersuchen mich durch Ihre einflußreiche Empfehlung zu unterstützen.

Obgleich meine Briefe ohne directe Antwort geblieben sind, so glaube ich doch, nach der freundschaftlichen Theilnahme, die Sie mir bisher immer gezeigt, annehmen zu dürfen, daß Sie auch diesmal mir Ihre Unterstützung nicht entzogen.

Ich höre nun eben von Zürich, daß meine Kandidatur dort nicht ohne Aussicht, bei der großen Anzahl von Bewerbern aber, der Erfolg doch nicht ganz sicher.

Sollten Sie nun vielleicht durch ein paar Zeilen, die Sie in meinem Interesse an Herrn Dr. Kern, Präsidenten des Studienrathes in Zürich richten wollten, die Sache zu meinen Gunsten entscheiden; so würde ich so glücklich sein Ihnen, dem ich schon den Grundstein meiner chemischen Bildung verdanke, auch für die Ermöglichung meine Kräfte der Wissenschaft widmen zu können, dankbar zu sein.

Mit aufrichtiger Hochachtung
ihr stets dankbarer Schüler
Dr. Aug. Kekulé.

¹⁾ Auf diesem Brief finden sich folgende Worte Liebigs: „es mag recht sonderbar klingen, allein es geht mir wie anderen Naturforschern auf welche diese Art von phantasiereichen Gebilden mehr Eindruck als andere Gedichte machen und keine Wissenschaft ist der Poesie vielleicht ihrer inneren Natur nach mehr verwandt als wie die Chemie.“

Liebig wird absichtlich Kekulé's Briefe nicht beantwortet haben, da er wohl den 10 Jahre älteren außerordentlichen Professor Dr. G e o r g S t a e d e l e r¹⁾, Assistent seines Freundes Wöhler in Göttingen, schon empfohlen hatte, der die Stelle auch erhielt.

Sehr liebenswürdig stellt ihm dagegen B u n s e n seine Hilfe in Aussicht. Der Brief zeigt, daß B u n s e n von Kekulé damals schon sehr viel hielt und er mag als kennzeichnend für die Beziehung beider hierher gesetzt werden.

Geehrtester Herr und Freund.

Wenn Sie mir auch in freundschaftlichen Dingen ein gar kurzes Gedächtniß zutrauen, so sollten Sie dieß wenigstens nicht auch in wissenschaftlichen Dingen thun. Ihre schönen Arbeiten würden mir allein schon das lebhafteste Interesse für Ihre Wünsche zur Pflicht machen, selbst wenn unser Zusammentreffen hier und in Chur mir nicht eine persönliche Veranlassung dazu gäbe.

Ich habe umgehend im Interesse Ihres Wunsches an den Präsidenten des Studienrathes, von dem die Hauptsache bei der Besetzung der Zürcher Stellen abhängt, geschrieben und konnte dieß um so besser thun, da man mich eben rücksichtlich der Besetzung der Stellen um Rath gefragt hatte.

Freundschaftlichst

Ihr

R. W. Bunsen.

Heidelberg 4. Nov. 1854.

Von den damals für Kekulé ausgestellten Zeugnissen, die sich in seinem wissenschaftlichen Nachlaß fanden, beanspruchen das von Ch. Gerhardt, das von Alexander Williamson und das von Aug. Wilh. Hofmann ein besonderes Interesse.

Gerhardt schreibt:

Paris 14 novembre 1854.

Les travaux remarquables que Monsieur Kekulé a déjà publiés sur plusieurs sujets importants assignent à ce jeune savant une place des plus distinguées parmi les chimistes d'Allemagne. J'ai lu avec beaucoup d'intérêt ses recherches sur les combinaisons de l'acide amylo-sulfurique, sur de nouveaux alcalis dérivés de la nicotine, sur d'autres alcalis dérivés de la coniine, sur de nouvelles combinaisons sulfurées etc. Le dernier travail surtout a produit une grande sensation dans le monde chimique par la voie nouvelle qu'il a ouverte aux investigations scientifiques: les faits et les corps découverts par M. Kekulé sont, en effet, de nature à peser d'un poids considérable dans les discussions relatives à certaines questions fondamentales qui préoccupaient aujourd'hui les chimistes.

Ma conviction est qu'une Faculté ou une École qui voudrait s'attacher M. Kekulé comme professeur, ferait un choix excellent et en tirerait honneur et profit.

Ch. Gerhardt.

¹⁾ Pogg. Hdw. II, 978; III. 1279.

Alexander Williamson schrieb:

Understanding that Dr. Aug. Kekulé is candidate for a chair of chemistry at the Polytechnic School of Zürich I have much pleasure in bearing testimony to his eminent qualification for such an office.

Dr. Kekulé unites great intellectual acuteness and power of generalisation with a singularly profound and complete acquaintance with chemical science, and his discoveries have contributed greatly to its recent progress. The researches which he has published includes subjects from mineral and analytical as well as organic chemistry, but I will confine my remarks to some of the latter. His investigation of sulfoamylic acid and its derivatives contributed greatly to our knowledge of that remarkable compound and also of amylic ether. The very important results communicated in his research on the volatile organic bases conjointly with Dr. Planta threw an entirely new light on the constitution of some of the chief members of that family, and described some newly discovered derivatives of great scientific interest.

The last research of Dr. Kekulé on a new series of organic acids has opened up to science an entirely new field for investigation from which he has reaped the rich harvest by the discovery of thiactic acid and its salts.

These brilliant researches have gained Dr. Kekulé an european reputation among scientific chemists, and I am convinced that he will bring to high renown any chair of Chemistry to which he may be appointed. He possesses the faculty and habit of explaining scientific truths with singular clearness and his personal character and demeanour will not fail as hitherto to win him the esteem and affection of every body with whom he is brought in contact.

Alex. W. Williamson

Prof. of Practical Chemistry
in University College.

London 22. 11. 1854.

Nicht weniger anerkennend lautet Aug. Wilh. Hofmanns Zeugnis:

Aufgefordert mich über die chemischen Leistungen des Herrn Dr. Aug. Kekulé aus Darmstadt auszusprechen, gereicht es mir zum besonderen Vergnügen auf die trefflichen Arbeiten hinzuweisen, welche dieser junge Chemiker bereits geliefert hat. Was zuerst die mit Herrn v. Planta gemeinschaftlich ausgeführten Untersuchungen über die äthylirten Derivate des Coniins und des Nicotins anlangt, so kann ich aus eigener Erfahrung die Genauigkeit dieser Versuche bestätigen. In der neuerdings erschienenen Anzeige über neue schwefelhaltige organische Säuren hat Kekulé dargetan, daß er mit dem Geiste der gegenwärtigen Richtung in der chemischen Forschung wohl vertraut ist, und in dieser Richtung selbstständig fortzuarbeiten weiß. Seine Untersuchung, welche aus einer consequenten Durchführung der Gerhardt'schen Anschauungsweise geflossen, hat die Chemiker mit einer Reihe höchst merkwürdiger Verbindungen bekannt gemacht, deren Existenz in dem System klar begründet ist, deren Darstellung aber bis jetzt

nicht gelungen war. Ich glaube, daß sich Herr Kekulé ganz besonders zur Besetzung eines Lehramtes der wissenschaftlichen Chemie eignet und würde mich freuen, wenn diese Zeilen in irgend einer Weise dazu beitragen könnten, ihm eine seinem Talente und seiner Neigung entsprechende Stellung zu verschaffen.

London, Royal College of Chemistry.

Nov. 22. 1854.

gez. A. W. Hofmann.

Kurze Zeit darauf konnte Gerhardt seinem Freunde Kekulé mitteilen, daß er nach Straßburg versetzt sei. In diesem Brief, der hier folgen mag, sucht er Kekulé über die ihm bei der Besetzung von Zürich widerfahrene Enttäuschung zu trösten.

Paris 3 Février 1855.

Mon cher ami, Je vous annonce que je vais quitter Paris pour me fixer à Strasbourg où le gouvernement m'a fait une belle position, en me donnant deux chaires. (Faculté et Ecole supérieure de pharmacie). Je vous invite à venir m'y voir, quand vous visiterez ces paysages, je serais charmé de vous faire les honneurs de ma maison. On m'a dit que Staedeler est nommé à Zürich, c'est sans doute un bon choix, mais j'aurais préféré qu'il fut tombé sur vous. Courage, cependant, vos beaux travaux ne manqueront pas de vous faire caser convenablement.

Mes compliments affectueux

Ch. Gerhardt.

Écrivez moi à Strasbourg.

Auf diesen Brief wird Kekulé wohl geantwortet und die freundliche Einladung Gerhardts angenommen haben, worauf sich der folgende nicht datierte Brief Gerhardts zu beziehen scheint:

Mon cher Monsieur Kekulé, Je serai bien charmé de vous voir. Je ne quitterai pas Strasbourg ce mois-ci, mais le mois prochain, je serai en tournée d'inspection jusque vers le 29. Ensuite je compte aller à Paris et y passer le mois d'octobre. Y allez-vous? Victor Masson, libraire, place de l'école de médecine, pourra toujours vous dire mon adresse.

Je corrige en ce moment les dernières feuilles de mon livre; dans un mois tout aura paru. Ce travail m'a un peu empêché de m'occuper au laboratoire, comme je l'aurais voulu, j'ai cependant de nouveaux résultats sur les amides.

Mes amitiés bien empressées

Ch. Gerhardt.

Zu einem Wiedersehen der beiden Freunde ist es nicht mehr gekommen.

Da sich die Hoffnung Kekulés, nach Zürich berufen zu werden, nicht erfüllte, beschloß er nach Deutschland zurückzukehren. „Man wollte

mich in England zurückhalten,“ erzählte Kekulé, „ich sollte Techniker werden, aber mich zog es nach der Heimat, ich wollte mich auf einer deutschen Universität habilitieren“¹⁾).

In dieser Zeit lernte Kekulé an seine eigene Begabung glauben, hatte er doch Gelegenheit gehabt mit den führenden Geistern der damaligen Entwicklungsepoche der Hauptrichtung unserer Wissenschaft mit Charles Gerhardt, Alexander Williamson und William Odling sich zu messen. Man wird kaum fehlgreifen mit der Annahme, daß sein Entschluß, sich der akademischen Laufbahn zuzuwenden, mit der Thiaccetsäurearbeit im wesentlichen entschieden war, was auch aus dem Brief an Liebig hervorgeht, mit dem er die deutsche Abhandlung begleitete.

Wenn sich auch zwischen Kekulé und seinem Chef John Stenhouse kein freundschaftliches Verhältnis, wie zwischen Kekulé und v. Planta, herstellte, so erkannte und würdigte Stenhouse doch völlig die außergewöhnlichen Gaben seines Privatassistenten. Es geht das aus einem Brief hervor, den John Stenhouse am 24. August 1855 an seinen Freund Prof. Redtenbacher in Wien schrieb und den Kekulé persönlich überbringen sollte. Ich fand das Schriftstück unter Kekulés hinterlassenen Papieren, er wird also den Brief nicht abgegeben haben; die auf Kekulé bezügliche Stelle lautet:

This letter will be handed you by Dr. Kekulé, who has been my assistant during the last eighteen months. He intends returning to Germany where he hopes to be able to establish himself as a teacher of chemistry in some one of your Universities. Dr. Kekulé is exceedingly well qualified to act in such a capacity. He possesses an excellent acquaintance, both theoretical and practical with almost every department of chemistry and is particularly familiar with the views of the more modern french school. I feel perfectly certain that Dr. Kekulé would prove a great acquisition to any university with which he may be connected and if you can in any way assist him in forwarding his views I shall esteem it a personal favour.

Die Lehr- und Wanderjahre lagen hinter Kekulé als er im Herbst 1855 von London in seine Vaterstadt zurückkehrte. Sein Auftreten war das eines seiner selbst sicheren welterfahrenen Mannes geworden. Sein Gesichtskreis hatte sich vielseitig erweitert, kannte er doch aus eigener Anschauung die Großstädte Paris und London. Er beherrschte nicht nur die französische, sondern auch die englische Umgangssprache, wobei ihm sein schon auf dem Gymnasium hervorgetretenes Sprachtalent half. Noch wichtiger für seine spätere Laufbahn aber war es, daß er im

¹⁾ Band II, 950.



Abb. 27. Darmstädter Gruppenbild.

A. K.-Z.

wissenschaftlichen Verkehr in Paris die Freundschaft von Charles Gerhardt, in London die von Alexander Williamson erungen hatte. Dazu war ihm durch die Entdeckung der Thiacetsäure eine experimentelle Leistung geglückt, die seinen Namen sofort in den Fachkreisen auf das Vorteilhafteste bekannt machte.

In der Heimat empfing ihn sein Freundeskreis mit offenen Armen. Damals entstand das schöne Gruppenbild (Abb. 27), auf dem von links nach rechts Emil Kekulé, der Stiefneffe Karl Weis¹⁾, August Kekulé stehen. Die Familienähnlichkeit der drei ist unverkennbar; auch sieht man, daß August seinen Bruder Emil überragte. An August lehnt sich Gustel Schmitz, der Sohn von Kekulé's Lehrer Heinrich Schmitz, ein gewandter Turner und selbst Lehrer; er führte den Spitznamen „Krafthuber“. In der ersten Reihe folgen von links nach rechts Alfred Hegar²⁾, Wilhelm Heinzerling³⁾ und Fried Hallwachs, Kekulé's bester Schulfreund. In seiner humoristischen Art wird Kekulé den alten Kameraden von der Schulbank seine Erlebnisse berichtet haben.

Zunächst mußte sich Kekulé zur Habilitation eine Universität herausuchen; seine Wahl fiel auf Heidelberg.

¹⁾ Gestorben 1872 als Landgerichtsassessor in Darmstadt.

²⁾ Berühmter Gynäkologe, Professor in Freiburg i. B.

³⁾ Gestorben als Oberlandesgerichtsrat in Darmstadt.

Heidelberger Zeit.

Habilitation und Einrichtung eines Privatlaboratoriums.

Es war selbstverständlich, daß Kekulé seinen einflußreichen Lehrer Justus von Liebig von seiner Absicht, sich zu habilitieren, in Kenntniss setzte. Im nachfolgenden Brief erbat er seinen Rath:

Darmstadt, den 27. Okt. 1855.

Hochgeehrtester Herr!

Sie haben vielleicht in England von Herrn Dr. Stenhouse gehört, daß ich meine Stellung dort verlassen habe und in der Absicht in Deutschland eine Docentencarrière zu versuchen, hierher zurückgekehrt bin. Ich hatte gehofft Sie bei meiner Durchreise in Paris zu treffen, kam aber dort an, gerade nachdem Sie Tags vorher abgereist waren. Die Hoffnung hier in Darmstadt persönlich mit Ihnen verkehren zu können, ist ebenso nicht in Erfüllung gegangen und ich sehe mich so genöthigt Sie brieflich um Ihren Rath anzugehen.

Von der Ansicht ausgehend daß man bei einer Habilitation und besonders bei der Wahl eines Platzes weniger darauf sehen solle am Platz selbst Anstellung finden zu wollen als sich durch Vorträge und Untersuchungen einen Namen und so Aussicht auf Ruf zu erwerben, hatte ich, Anfangs, des großen chemischen Publicums wegen, Heidelberg besonders im Auge. —

Nun wird mir aber von fast allen Seiten Berlin als ganz besonders geeignet anempfohlen. Die Vortheile, die nach Allem, was ich darüber höre, Berlin darzubieten scheint, sind von der Art, daß ich die Absicht habe dorthin zu reisen, vorerst freilich nur um die Verhältnisse genauer anzusehen und mich darnach zu entscheiden. —

Sie würden mich nun sehr verbinden, wenn Sie mir Ihre Ansicht darüber mittheilen wollten. Vielleicht sind Sie auch so gefällig mir an Herrn Prof. Rose, mit dem Sie ja, so viel ich weiß, auf sehr freundschaftlichem Fuße stehen; oder an andere einflußreiche Personen ein paar empfehlende Zeilen zuzusenden. —

Indem ich Sie ersuche mir die Zudringlichkeit einer solchen Bitte nicht verübeln zu wollen, sehe ich erwartungsvoll Ihrer Antwort entgegen und bleibe mit größter Hochachtung

immer Ihr dankbarer Schüler

Dr. August Kekulé

p. Ad.: Herrn Hofgerichtsrath Weis,

Darmstadt.

L i e b i g antwortete umgehend:

München 28. Okt. 55.

Lieber Herr Doctor, Ich kenne die Verhältnisse in Berlin nicht genau genug um Ihnen einen Rath geben zu können, es scheint mir aber ein günstiges Terrain zu sein, überhaupt in Preußen besser wie anderwärts. Beikommend einige Zeilen für Prof. H. Rose.

Wenn Sie in Berlin sind, so bitte ich Sie sich nach Kryolith zu erkundigen; ich möchte gern $\frac{1}{8}$ Ctr. davon haben, wenn der Preis desselben nicht hoch ist. Prof. H. Rose dürfte Ihnen am besten Aufschluß geben, ich bitte ihn deshalb zu fragen.

Beikommend noch einige Empfehlungskarten.

Herzlichst ganz Ihr
Dr. Just. v. Liebig.

So ausgerüstet besuchte K e k u l é Berlin und machte sich dort mit H e i n r i c h R o s e , E i l h a r d M i t s c h e r l i c h , G u s t a v M a g n u s und anderen Gelehrten bekannt. Aber die Verhältnisse sagten ihm nicht zu. Auch Bonn sah er sich an, wo sich zehn Jahre vorher A. W. H o f m a n n habilitiert hatte, um kurz darauf einem Rufe nach London zu folgen; ein junger Dozent für organische Chemie war damals dort nicht vorhanden. Allein, schließlich entschied er sich doch für Heidelberg. „Nirgends sah ich“ — so erzählte er später — „eine so große vielversprechende Zukunft, wie in Heidelberg“¹⁾. In der Tat übte B u n s e n eine große Anziehungskraft auf deutsche und ausländische Chemiker aus. Längst hatte sich B u n s e n von der organischen Chemie abgewendet und versuchte sich mit glänzendem Erfolg an Aufgaben aus der analytischen, der anorganischen und physikalischen Chemie. K e k u l é durfte also für Vorlesungen über organische Chemie auf einen größeren Zuhörerkreis rechnen. Er wandte sich an B u n s e n mit der Bitte, ihm Lehrmittel zur Verfügung zu stellen. Allein B u n s e n lehnte das ab in folgendem Schreiben, das auch in anderer Hinsicht bemerkenswert ist, denn B u n s e n spricht darin seine Ansichten über die chemische, akademische Lehrtätigkeit aus und über die Art, wie dies seine wissenschaftlichen Untersuchungen beeinflußt habe.

Lieber Herr Doctor!

Heidelberg, den 1. Dec. 55.

Ich würde herzlich gern Ihren Wunsch in Betreff der Lehrmittel erfüllen, wenn dabei nicht ein Bedenken wäre, was ich, um nach keiner Seite hin ungerecht zu werden, nicht außer Acht lassen darf. Wenn ich in einer Richtung Jemandem, der nicht in einer dienstlichen Stellung zum chemischen Institut steht, die Benutzung des letzteren zu L e h r z w e c k e n freistelle, so würde auch Bornträger,

¹⁾ Band II, 950.



Abb. 28. Robert Bunsen.
A. K.-Z.

Uerth, Walz¹⁾ und jeder sich hier neu habitirende mit Recht erwarten dürfen, auch nach jeder anderen Richtung hin, hier eine ähnliche Vergünstigung zu erhalten und ich würde ohne parteilich zu sein, sie ihnen auch nicht abschlagen können.

Eine solche Benutzung des Instituts würde aber, wie Sie gewiß selbst einsehen, völlig unausführbar sein. Das ist der Grund, warum ich bereits früher wiederholt ähnlichen Wünschen nicht habe nachkommen können. Uebrigens glaube ich, daß Sie die Schwierigkeiten zu hoch anschlagen, welche mit der Herstellung der Lehrmittel für organische Chemie verbunden sind. Ich bin als Privatdocent in Göttingen ganz in demselben Fall gewesen, in dem Sie sich jetzt befinden und habe mir später noch einmal eine vollständige Präparatensammlung selbst — nicht durch den Assistenten — hergestellt.

Es liegt in der Natur unserer Wis-

senschaft, daß ein Vortrag über eine Disciplin derselben etwas ganz Unbedeutendes und Geringfügiges ist, daß dagegen die eigene Herstellung der wissenschaftlichen Mittel eine von jeder akademischen Thätigkeit unzertrennliche Aufgabe ist, bei der man allein die experimentellen Anhaltspunkte zu wissenschaftlichen Forschungen gewinnen kann, die nicht von bekannten Analogien hergenommen sind. Ich wenigstens kann wohl sagen, daß alle meine Arbeiten ohne Ausnahme aus einer solchen auf die Lehrzwecke gerichteten experimentellen Thätigkeit hervorgegangen sind; ich kann mir ohne eine solche kaum eine akademische Thätigkeit denken.

Daß ich Ihnen zu einer solchen jede materielle wissenschaftliche Hülfe mit wahrer Freude bieten werde, bedarf der Versicherung nicht. Mit dem aufrichtigen Wunsche, daß Sie sich in Ihren Vorsätzen nicht durch die Schwierigkeiten beirren lassen, die jeder in Ihrer Lage zu überwinden hat

Ihr

ganz ergebenster

Rh. Bunsen.

In der Tat war Bunsens Laboratorium damals schon überfüllt. Für einen Privatdozenten, der nicht gleichzeitig Bunsens Assistent

¹⁾ Pogg. Hdw. III, 1413.

war, fand sich dort kein Raum, für einen akademischen Lehrer, der Schüler um sich zu versammeln strebte, erst recht nicht. Aber soviel ging aus Bunsens Schreiben hervor, daß er der Habilitation Kekulé's nicht die geringsten Schwierigkeiten in den Weg legen würde. Am 12. Januar reichte Kekulé dem großherzoglich badischen Ministerium sein Gesuch ein, ihm die Erlaubnis zur Niederlassung als Dozent der Chemie in Heidelberg zu erteilen¹⁾.

Nachdem er die Erlaubnis erhalten, wendet er sich am 30. Januar an die Fakultät mit dem Gesuch zur Habilitation für Chemie als Hauptfach, Physik und Geognosie als Nebenfächer. Ueber die beigefügten Abhandlungen votiert Bunsen, daß dieselben von gründlichen Studien auf dem Gebiete der organischen Chemie zeugen. Namentlich hat Verfasser seinen Namen durch die Untersuchungen der schwefelhaltigen organischen Säuren vorteilhaft in der Wissenschaft bekannt gemacht. Im Colloquium am 8. Februar erhält er die Note: *Hinreichend befähigt*. Am 29. Februar gewährt das Ministerium die Habilitation, am 11. März ist Probevorlesung, am 15. März findet die Disputation statt, bei welcher Dr. Hans Landolt und Dr. Leopold von Pebal opponieren. Im Sommersemester 1856 begann Kekulé seine glänzende akademische Lehrtätigkeit.

Den Gegenstand des Habilitations-Colloquiums lernen wir aus einem Briefe des mit Kekulé befreundeten, damals noch in Heidelberg studierenden Leopold von Pebal an Charles Gerhardt in Straßburg kennen:

Kekulé s'est fait inscrire comme privat-docent à l'université de Heidelberg. Il a défendu vos doctrines à la conférence contradictoire.²⁾

Durch die Uebersiedlung von Ch. Gerhardt nach Straßburg und die Habilitation Kekulé's in Heidelberg waren sich die beiden Forscher räumlich sehr nahe gerückt, und man durfte ein reges wissenschaftliches Zusammenwirken beider erwarten. Aber trotzdem sollten sich die Freunde nicht wiedersehen, da Gerhardt ganz unerwartet am

¹⁾ Anlage 4: Gesuch Kekulé's vom 12. Januar 1856 an das Großherzoglich badische Ministerium um Erteilung der *venia legendi* nach bestandenen Habilitations-Colloquium.

Anlage 5: Kekulé's Curriculum vitae.

Anlage 6: Verzeichnis der von Kekulé in Gießen, Darmstadt und Paris gehörten Vorlesungen.

²⁾ Charles Gerhardt, sa vie, son oeuvre, sa correspondance. Masson, Paris 1900, S. 286.

19. Aug. 1856 starb; ein schwerer Verlust für die Wissenschaft. Sein geistiger Erbe aber ist August Kekulé geworden.

Zunächst handelte es sich für Kekulé darum, eine Lehr- und Arbeitsstätte zu beschaffen. Er mietete bei dem Mehlhändler G o o s in der Hauptstraße Heidelbergs, gegenüber dem Darmstädter Hof in einem Hause mit drei Fenstern Front den ersten und zweiten Stock. Im ersten Stock lag das zweifenstrige Wohnzimmer, dahinter das Schlafzimmer, im zweiten Stock der Vorlesungsraum, zu dessen Ausstattung ihm die Universität die Tische und Stühle lieh; daneben befand sich ein kleines Privatlaboratorium.

Sein erster Praktikant war sein Freund R e i n h o l d H o f f m a n n, dessen Güte ich die nachfolgenden Mitteilungen verdanke, die sich an seine in dem vorhergehenden Abschnitt gebrachten Erinnerungen seines Zusammenseins mit Kekulé in London anschließen:

Mein Aufenthalt in London ging schon nach 8 Monaten, gerade als wir erst wärmer dort geworden waren, zu Ende. Während der Herbstferien, die ich in Deutschland zubringen wollte, um mich der mehrmals verschobenen Doctorprüfung zu unterscheiden, wurde ich krank, mußte deßhalb auf die Rückkehr nach London verzichten und konnte auch aus anderen Gründen erst 1856 in Heidelberg meine Absicht ausführen. Da war inzwischen Kekulé eingetroffen und hatte sich ein kleines bescheidenes Privatlaboratorium eingerichtet. Gern nahm er mich darin auf, um mir die Vollendung meiner in London angefangenen Arbeit über die Monochloressigsäure zu ermöglichen. Die Abhandlung hierüber, die 1857 in den Annalen und zugleich auch als Dissertationsschrift gedruckt wurde, war die erste, die nach Kekulé's eigener Arbeit über die Constitution des Knallquecksilbers ebenfalls 1857 aus seinem Laboratorium hervorging. Gleichzeitig mit mir oder bald nachher trat auch A. B a e y e r ¹⁾ in dasselbe ein, um gemeinschaftlich mit Kekulé hauptsächlich über Kakodylverbindungen zu arbeiten. Mehr Arbeitsraum bot das Laboratorium nicht; der Hörsaal war schon größer und füllte sich, kaum eröffnet, bis auf den letzten Platz. In dem anderen Stockwerk desselben kleinen Hauses ließ sich Erlenmeyer, dessen Bekanntschaft wir gelegentlich seines Besuches bei Williamson in London gemacht hatten, ebenfalls mit einem eigenen Laboratorium nieder, das sich in dem Raum neben dem Hörsaal befand. Damit war die Academie der Wissenschaften bei Mehlhändler Goos begründet! Auch in Heidelberg sammelte sich bald um Kekulé als Führer ein zahlreicher Kreis strebsamer Jünger der Wissenschaft, die aus allen Weltgegenden nach Heidelberg gekommen waren, um in Bunsens neuem, nach damaligen Begriffen musterhaft eingerichteten und mit vielen Arbeitsplätzen ausgestatteten Laboratorium ihre Studien zu vollenden. Was aber da fehlte, wurde hochwillkommen für Alle durch Kekulé glanzvoll in bescheidenem Kleide geboten durch seine Vorlesungen

¹⁾ Vgl. A d o l f v. B a e y e r s Gesammelte Werke. Bd. I, „Erinnerungen aus meinem Leben“. S. XII.



Abb. 29. Heidelberger Gruppenbild. I.

I. Reihe von links nach rechts: J. Bahr, Landolt, Carius, Kekulé, Pebal
II. Reihe von links nach rechts: Gaupillat, Frapolli, Adolf Wagner, Roscoe, Lothar Meyer, Pavesi, Beilstein
Original im A. K.-Z.

über organische Chemie. Da die Zuhörer von Kekulé meistens gleichaltrig mit ihm, oder schon älter waren, so gestaltete sich der ganze Verkehr sehr rasch zu einem freundschaftlichen der ungezwungendsten Weise. Der Ernst der Lehrthätigkeit wurde abgelöst durch Scherz in dem Zusammensein nach den Vorlesungen, oder bei öfteren Ausflügen in die Umgebung von Heidelberg und auch abends im Biergarten. Aus dem großen Kreise seien hier nur die wenigen angeführt, die sich eines Tages zusammenfanden, um sich auf einem photographischen Gruppenbild, das jeder zur Erinnerung an alt Heidelberg bewahren wollte, aufnehmen zu lassen. Es waren außer meiner Wenigkeit, Kekulé, Pebal, Carius, Assistent bei Bunsen, Landolt, der schwedische Professor Bahr, Beilstein, Lothar Meyer, H.E. Roscoe, der Nationalökonomie Adolf Wagner, die Italiener Pavesi und Frapolli und der Franzose Gaupillat (später Besitzer der Zündhütchenfabrik in Meudon ¹⁾).

Der damalige Stand der photographischen Kunst wird dadurch gekennzeichnet, daß der erste Photograph von Heidelberg in offenbare Verlegenheit geriet, als wir so zahlreich bei ihm erschienen. Nur zögernd erklärte er, sein „Saal“ sei zu klein zur Aufnahme und auch sein Apparat zu schmal. Er ging dann aber doch auf den Vorschlag aus unserer Mitte ein, uns im Freien aufzunehmen und seinen Apparat quer gelegt aufzustellen, um so die größere Höhe der Platte in der Breite ausnutzen zu können. Die erste Aufnahme mißlang und an der zweiten war ich wieder einmal durch ernstliches Erkranken an der Theilnahme verhindert. Vielleicht würde es mir auch verhängnisvoll geworden sein, denn ich wäre der Dreizehnte gewesen. Das Bild kam zu Stande und ist noch jetzt als werthvolle Erinnerung an die Heidelberger Zeit in meinem Besitz. Alle fanden sich gut getroffen, nur Carius, der in allem peinlich auf Ordnung hielt, rief mit entsetztem Blick: Das Bild darf nicht gemacht werden, an meinem Stiefel sieht die Struppe vor! Nachdem das Hohngelächter verklungen war, wurde Carius damit beruhigt, daß der entsetzliche Fehler durch Retouchieren beseitigt werden sollte. So geschah es denn; aber das Retouchieren wurde zum geflügelten Wort, und wenn Carius etwas flunkerte, was bei ihm öfter, als bei anderen vorzukommen pflegte, so schallte ihm immer entgegen: das muß retouchiert werden! Solche Scherze würzten stets die Unterhaltung, nichts durfte übel genommen werden, vor Allen aber hatte Kekulé das unbegrenzte und unbestrittene Vorrecht, seinen Witz sprühen und seiner Ironie die Zügel schießen zu lassen.

Den Gegenstand ernster Erörterungen im Freundeskreise bildete meistens das von Kekulé geplante Lehrbuch, und zwar hauptsächlich die Anordnung und Begrenzung des Stoffs, und die Ausstattung mit neuen selbstentworfenen Zeichnungen der Apparate.

Mit schwerem Herzen mußte ich schon bald aus dem liebgewordenen Kreis und damit aus dem Dienst der reinen Wissenschaft ausscheiden, um in eine weltentlegene Fabrik auf dem hohen Schwarzwald einzutreten.

Damit schließen Reinhold Hoffmanns Erinnerungen an die Heidelberger Zeit.

¹⁾ Vgl. den Nachruf von Lothar Meyer auf Leopold von Pebal, B. 20, III, 1003 (1887).

Bei den kargen wirtschaftlichen Verhältnissen Kekulés hat ihm wieder sein Londoner Stiefbruder Karl bei dem Mieten und der Ausstattung des Laboratoriums hilfreich unter die Arme gegriffen. Auch verringerte sicher der Einzug Erlenmeyers in das Goos'sche Haus Kekulés Ausgaben, da beide denselben Hörsaal benutzten. Aber all das verdarb ihm die Laune nicht, war er doch von Natur erfüllt mit einer fröhlichen Zuversicht. Mit gutem Humor nahm er nach einem arbeitsreichen Tag selbst den Besen zur Hand, um sein kleines Laboratorium zu säubern. Seine, im Sommersemester 1856 eröffneten Vorlesungen, vor allem seine fünfstündige Vorlesung über organische Chemie verschafften ihm eine sehr willkommene Einnahme. Denn er hielt viel auf sein Aeußeres. Ein Ziel seiner Wünsche war im Sommer 1857 ein Panamastroh Hut, wie er mir einmal erzählte. Aber der war teuer. Er hatte sich ausgerechnet, daß, wenn auch nur ein Zuhörer mehr seine Vorlesung besuchte, als sich angemeldet hatten, der Panama erworben werden könne. Es klopft, und ein neuer Studiosus tritt ein, um die Vorlesung zu belegen, den Kekulé mit den Worten begrüßt und damit in sprachloses Erstaunen versetzt: „Sie sind mein Panama!“

Reinhold Hoffmann hat uns erzählt, wie das diese Blätter schmückende Heidelberger Gruppenbild zustande kam, das so charakteristisch ist für die internationale Gesellschaft von Chemikern, in deren Kreis sich Kekulé damals bewegte. Mit den Franzosen, Engländern und Italienern konnte er sich in ihrer Muttersprache unterhalten. Leider fehlen auf dem Bilde außer Reinhold Hoffmann die beiden anderen Freunde und Arbeitsgenossen Kekulés: Baeyer und Erlenmeyer. Unverkennbar erinnert an Kekulés geistreichem Kopfe die Barttracht an den Aufenthalt in England, der der Heidelberger Zeit vorausging. Seine ausgedehnten, wohlgeordneten Kenntnisse in seiner Wissenschaft, sein Interesse für alle anderen Naturwissenschaften, von denen er sich mit Physik und besonders mit Mineralogie und Botanik eingehender beschäftigt hatte, sein ihm stets treues Gedächtnis, verbunden mit einer Leichtigkeit, seine Gedanken formgewandt und schlagfertig auszudrücken, verliehen ihm das Gefühl, den meisten seiner Fachgenossen überlegen zu sein. Er war der geborene akademische Lehrer. Wenn er sprach, nahm seine angenehme Stimme, seine durchsichtige, überredende Art des Vortrags den Zuhörer sofort gefangen. Seine Habilitation in Heidelberg war für die dortigen Chemiker in der Tat ein Ereignis von besonderer Bedeutung gerade in dieser Zeit.

Für den Chemiker — erzählt L o - t h a r M e y e r ¹⁾ in seinem Nekrolog auf L e o p o l d v. P e b a l — war jene Zeit eine sehr erregte und darum auch sehr anregende. G e r h a r d t s großes Lehrbuch war im Erscheinen begriffen, aber der vierte, den Schlüssel des ganzen Systems liefernde Band, noch nicht erschienen. Gleichwohl gewann die Typenlehre täglich mehr Anhänger; freilich wurden die meisten derselben nur von dem unbestimmten Gefühl geleitet, daß in den Schablonen dieser Lehre ein tiefer Sinn stecke, den völlig zu enträthseln noch Keinem gelingen wollte.



Abb. 30. Adolf von Baeyer.
A. K.-Z.

K e k u l é kam in jener Zeit nach Heidelberg, um sich dort zu habilitieren, und wirkte unter uns eifrig als Apostel der Typenlehre. Noch sehr lebhaft erinnere ich mich der damals Stunden und Tage lang geführten Debatten, in denen er Schritt für Schritt Boden gewann. Die Autorität

der überlieferten dualistischen Lehre und die entschiedene Abneigung unseres verehrten Meisters (Bunsen), sich mit dem neuen Formelkram abzugeben, ließen uns nur nach lebhaftem Widerspruch allmählich ins neue Feldlager hinübrücken.

Ganz besonders wertvoll sind die Aeüßerungen von Kekulés zweitem Heidelberger Schüler, A d o l f v o n B a e y e r, über seinen Lehrer und Freund. Bei Gelegenheit der Feier seines siebzigsten Geburtstages ²⁾ und in den der Ausgabe seiner gesammelten Werke vorausgeschickten „Erinnerungen aus meinem Leben“ ³⁾ schildert B a e y e r das Heidelberger Laboratorium Kekulés und den unauslöschlichen Eindruck, den der junge Privatdozent auf ihn machte.

Als ich in Heidelberg war, begann gerade K e k u l é, fußend auf französischen und englischen Ideen, sein Werk als *Reformator der Chemie*.

Das K e k u l é sche Laboratorium war äußerst primitiver Natur. Es bestand aus einem einfenstrigen Zimmer mit zwei Arbeitstischen und ohne jeglichen Abzug, als Stinkzimmer diente eine daranstoßende Küche, deren Kamin häufig sehr mangelhaft zog, so daß das Arbeiten mit flüchtigen Kakodylverbindungen mit Gefahren

¹⁾ B. 20, III, 1000 (1887).

²⁾ Z. f. angew. Ch. 18, 1621 (1905).

³⁾ A. v. B a e y e r s Gesammelte Werke I, Seite XII.

für Gesundheit und Leben verbunden war. Eines Tages fand mich Kekulé halb bewußtlos und außerstande, um Hilfe zu rufen, mit stark geschwellenem Gesicht; ich hatte eben das Arsenmonomethylchlorid entdeckt, und, ohne Ahnung von seinen furchtbaren Eigenschaften kräftig daran gerochen.

Obgleich ich bei meinem Eintritt in sein Laboratorium nur analysieren gelernt, reichten meine in der Knabenzeit gewonnenen Kenntnisse doch aus, um selbstständig experimentieren zu können. Dagegen waren meine theoretischen Kenntnisse sehr mangelhaft und gingen nicht über den Horizont der damaligen Auflage des Graham-Otto heraus, den ich schon auf der Schule eifrig studiert hatte. In dieser Beziehung ging mir in seinen Vorlesungen und im Verkehr mit ihm eine neue Welt auf. Die jüngeren Chemiker können sich aus der Literatur keine genügende Vorstellung von dem Einfluß machen, den der junge Kekulé auf seine Zeitgenossen ausgeübt hat. Sein Lehrbuch, in dem er häufig seinen eigenen Ansichten wieder untreu geworden, gibt davon nur unvollkommene Kunde. Ganz anders waren seine Vorlesungen. Hingerissen von dem logischen Zusammenhang der neuen Lehre, welche später Structurchemie getauft worden ist, ließ er vor seinen begeisterten Zuhörern das Gebäude der theoretischen Chemie erstehen, in dem wir noch heute wohnen.

Und wenn auch der fundamentale Gedanke, die Typen durch die Wertigkeit der Atome zu deuten von Williamson ausgegangen, und wenn auch Couper gleichzeitig die Vierwertigkeit des Kohlenstoffs ausgesprochen, so bleibt ihm doch der Ruhm, ein einheitliches System der organischen Chemie begründet und mit der Begeisterung eines Propheten der Welt verkündet zu haben.

Kekulé war eine so glänzende Persönlichkeit, daß er alle seine Schüler unwiderstehlich hinriß. Kekulé beherrschte seine ganze Gefolgschaft durch seine lebhaftige Persönlichkeit und seinen funkelnden Geist.

Diese Berichte von befreundeten Fachgenossen über Kekulé mögen durch ein Urteil aus medizinischen Kreisen ergänzt werden, zu denen Kekulé in mehrfache Beziehungen kam. Hören wir, wie sich der berühmte innere Kliniker Adolf Kussmaul¹⁾ in einem Aufsatz „*Ein Dreigestirn großer Naturforscher*“ — gemeint sind Bunsen, Kirchhoff und Helmholtz — „*an der Heidelberger Universität*“²⁾ unter anderem über Kekulé äußert:

Obwohl Kekulé bei Beginn seiner Lehrtätigkeit in Heidelberg erst im Alter von 27 Jahren stand, gründete er in kurzer Zeit eine eigene Schule und wuchs erstaunlich rasch zu einer Größe ersten Ranges heran. Er hatte Bunsen

¹⁾ Adolf Kussmaul, geb. 22. Febr. 1822 in Graben bei Karlsruhe, habilitierte sich 1855 in Heidelberg, wo er 1857 außerord. Prof. der inneren Medizin war. Er ging 1859 als Prof. der inneren Medizin und Direktor der mediz. Klinik nach Erlangen, 1863 nach Freiburg i. B., 1876 nach Straßburg. Seit 1. April 1889 lebte er im Ruhestand in Heidelberg, wo er am 28. Mai 1902 starb.

²⁾ Deutsche Revue 27, 173—187 (1902).

fern gestanden und blieb ihm fern. Ihre Anlagen waren verschieden und darum auch ihre Art zu forschen, und die chemischen Gebiete, die sie anzogen. Ihre Wege kreuzten sich nicht, sondern gingen getrennt nebeneinander her.

Gerhardt und Williamson verdankte er seine fruchtbarsten Anregungen; ihre Namen führte er in seinen Vorlesungen oft und gern an.

Aus Neugierde besuchte auch ich ein Semester lang ein Publikum, das er als theoretischen Teil der organischen Chemie einstündig in der Woche angekündigt hatte. Er brachte die Essenz des allgemeinen Teils seines berühmten Lehrbuchs der organischen Chemie, dessen erster Band nachher, 1861, bei Ferdinand Enke in Erlangen erschien. Der betriebsame Verleger war nach Heidelberg gekommen und wollte mich zur Abfassung irgend eines medizinischen Lehrbuchs bewegen; ich ließ mich nicht darauf ein und riet ihm, sich an Kekulé zu wenden, wo er bessere Aufnahme finden werde und wirklich fand.

Kekulé's markierte Züge umschwebte im Verkehr eine leichte ironische Heiterkeit, die sich in der Vorlesung zu einem sehr ausgesprochenen Lächeln steigerte, wenn er seine Valenztheorie darlegte. Er schien sich an dem geistreichen Spiele mit den Atomen zu ergötzen, wie ein Meister im Dominospiel mit den Steinen.

Zunächst verwendete Kekulé die größte Sorgfalt auf die Vorbereitung seiner Vorlesungen. Daneben aber begann er, so viel als Zeit und Mittel es gestatten wollten, wissenschaftliche Experimental-Untersuchungen. Ueber seine damalige Tätigkeit spricht er sich sehr zufrieden in einem Briefe an seinen Freund Alex. Williamson aus, der ihm mitgeteilt hatte, daß er ein kleines Lehrbuch der anorganischen Chemie zu schreiben beabsichtige und es sehr gern von Kekulé ins Deutsche übersetzt sähe. Kekulé antwortet ihm sofort zustimmend.

Heidelberg, 23. Nov. 56.

Werthester Herr!

Ihre freundlichen Zeilen vom 11ten d. haben mich sehr gefreut. Ihr Plan, meine angehende Sammlung durch eine Sendung von Präparaten unterstützen zu wollen, scheint mir ausnehmend menschenfreundlich, und gebe ich mich der Hoffnung hin, daß er wirklich zur Ausführung kommen werde.

Was Ihr Buch resp. dessen Uebersetzung angeht, so bin ich erstens der Ansicht, daß es übersetzt werden *muß* und zweitens bin ich selbst mit Vergnügen bereit, die Uebersetzung zu übernehmen.

Unsere Lehrbücher, und namentlich die kleineren, sind ohne Ausnahme schlecht, die meisten sogar sehr schlecht. Das beliebteste und beste ist noch Streckers Bearbeitung von Regnaults Cours de chimie élémentaire, den Sie ja wohl kennen. In den meisten unserer kleinen Lehrbücher ist das Thatsächliche noch erträglich behandelt, aber Definitionen, Begriffe und Verallgemeinerungen sind unbegreiflich unklar. Ein gutes elementares Lehrbuch ist also Bedürfnis. Mehr aber noch ist es Bedürfnis, daß die Chemie und namentlich die anorganische in einem elementaren Lehrbuch nach neuem Plan und frei von all dem

Schwindel electro-chemisch-dualistischer Addition behandelt werde. Der Hauptgrund, warum die neuen Ansichten so langsam Eingang finden, liegt offenbar darin, daß Niemand noch die anorganische Chemie nach den neuen Principien behandelt und daß namentlich Niemand noch diese Principien dem Anfänger zugänglich gemacht hat.

Daß für die Uebersetzung ein Verleger gefunden werden wird, bezweifle ich kaum. Lehrbücher, und namentlich kleinere, finden im Allgemeinen leicht Verleger, und besonders, wenn ein guter Name an der Spitze steht. Für das Beste halte ich, wenn Fr. Vieweg & Sohn in Braunschweig das Werk in Verlag bekämen. Einmal bietet der Name des Verlegers dann fast allein schon Garantie für den Erfolg, da Vieweg (obgleich, wie ich glaube, in mancher Beziehung Humbug), in naturwissenschaftlichen Büchern bei weitem die renomirteste Verlagsbuchhandlung ist, und dann zeichnen sich alle bei Vieweg erschienenen Bücher durch schöne Ausstattung und schöne Holzschnitte ganz besonders aus. Dabei glaube ich, daß Vieweg auch am ersten neue Holzschnitte wird anfertigen lassen, da er dieselben dann wieder bei anderen Werken verwenden kann.

Ich werde, wenn Sie es wünschen und sobald Sie es wünschen, an Vieweg (od. an irgend einen anderen Verleger) schreiben; wenn Sie es nicht vorziehen, selbst mit dem Verleger in Beziehung zu treten. —

Nun darf ich meinerseits wohl fragen, wie weit Ihr Buch bereits gediehen ist. Ist das Manuscript schon fertig ausgearbeitet, so daß bald mit dem Druck begonnen wird, oder hat es damit noch Zeit? Die langen Winterabende, die jetzt bevorstehen, wären gerade ausnehmend geeignet für solche Uebersetzungsthätigkeit. —

Mir geht es hier leidlich gut. Ich habe mir ein bescheidenes Privatlaboratorium eingerichtet und halte mit wahrer Liebhaberei Vorträge über Organische Chemie. In vorigem Semester hatte ich 7, in diesem 10 Zuhörer. Es ist dies zwar ein kleines Publikum, aber es ist doch immer ein Anfang. Die Studenten hier sind eben meist Pharmaceuten oder wenigstens sonst Leute ohne eigentlich wissenschaftliches Interesse. Daß die Vorlesungen vor der Hand meine Zeit wesentlich in Anspruch nehmen, und daß mir so nur wenig Zeit zu praktischen Arbeiten bleibt, versteht sich von selbst. Indeß habe ich doch schon seit einigen Wochen Versuche mit Knallquecksilber im Gang, in der Absicht, eine Idee über die Constitution dieses Körpers experimentell zu begründen. Leider geht es damit langsam voran, da ich auf Schwierigkeiten gestoßen bin, die ich bis jetzt nicht vollständig überwinden kann.

Freund Hoffmann ist, wie sie von Roscoe wohl gehört haben, zur Praxis übergegangen. Er fabricirt jetzt Blutlaugensalz und Phosphor in der Fabrik von Weidenbusch (einem früheren Schüler Liebigs), der während meiner Anwesenheit in London Sie einmal besuchte. Er sitzt jetzt mitten im Schwarzwald auf halber Höhe des Kniebis in Oedenwald bei Freudenstadt.

In der Hoffnung, bald von Ihnen Näheres über Ihr Buch zu hören, mit herzlichem Gruß

Ihr ergebenster

Aug. Kekulé.

Der Brief bietet auch insofern Interesse, als er Kekulés Urteil über die damals vorhandenen kleineren Lehrbücher enthält. Wir werden später sehen, wie er seine Ansichten über die an ein Lehrbuch zu stellenden Anforderungen bei seinem Lehrbuch der organischen Chemie in die Tat umsetzt. Zu einer Uebersetzung eines Lehrbuches von *Williamson*, das erst 1865¹⁾ in englischer Sprache erschien, ist es dann später nicht gekommen. Bald häuften sich die von Kekulé angegriffenen Aufgaben so sehr, daß es zu derartigen Arbeiten an Zeit gebrach. Im Sommersemester 1857 erweiterte er den Kreis seiner Vorlesungen. Zu der organischen Chemie, die er in jedem seiner fünf Heidelberger Dozentensemester las, kamen eine Vorlesung über Zoochemie, zoochemische Uebungen, Repetitorien und Privatissima über anorganische und organische Chemie. Diese beiden Vorlesungen ließ er im Wintersemester 1857/58 wieder fallen. Dagegen hielt er im Sommersemester 1858 noch eine Vorlesung über den theoretischen Teil der organischen Chemie und eine Einleitung in das Studium der anorganischen und organischen Chemie.

Ein äußerst gewissenhaft ausgearbeitetes Kollegheft von *M. Holzmann* über die im Wintersemester 1857/58 gehaltenen Vorlesungen Kekulés „*Organische Chemie*“ habe ich erworben. Auf 400 engbeschriebenen Seiten, kleines Quartformat, ist die ganze organische Chemie enthalten. *Holzmann* hat am Schluß ein Inhaltsverzeichnis angefertigt, das nicht weniger als 16 Seiten umfaßt und außer den Namen der behandelten Verbindungen am Rande auch die empirischen Formeln enthält. In einem Anhang (Seite 345—384) bespricht Kekulé die „Konstitution und Systematik der organischen Verbindungen“. Während sich Kekulé in der vorausgehenden Vorlesung stets der in Deutschland gebräuchlichen Aequivalentgewichte bediente, wie die damaligen deutschen Lehrbücher, entwickelte er in dem Anhang historisch die neuen Anschauungen nach *Gerhards* Typentheorie; daran seine eigene Theorie reihend. Und zwar gebrauchte Kekulé damals schon die graphischen Formeln, durch die die Bindungsweise der Atome in den Molekülen veranschaulicht wird, wie zwei Jahre später in seinem Lehrbuch der organischen Chemie.

Auch die im Sommersemester 1858 gehaltene Vorlesung Kekulés:

¹⁾ *Alexander William Williamson* 1824—1904. Nachruf von *E(dward) D(ivers)*: Proc. Roy. Soc. London, Series A 78, Seite XXIV—XLIV (1907).

„Einleitung in das Studium der Chemie“ hat *Holzmann* ausgearbeitet; sie ist mit der Vorlesung: „Organische Chemie“ in einem dauerhaft gebundenen Bande vereinigt, der nun dem „August Kekulé-Zimmer“ in Darmstadt gehört.

Seine Vorlesung über Zoochemie beeinflusste dann insofern seine wissenschaftlichen Experimental-Untersuchungen, als sich befreundete Kollegen aus der medizinischen Fakultät: *Friedreich* und *Moos* an Kekulé mit chemischen Fragen wendeten, die er dann, wie wir sehen werden, experimentell bearbeitete.

Begründung des naturhistorisch-medizinischen Vereins in Heidelberg.

Erleichtert und befördert wurde der wissenschaftliche Verkehr der naturwissenschaftlichen und medizinischen Dozenten durch die in diese Zeit fallende Begründung des heute noch blühenden „naturhistorisch-medizinischen Vereins zu Heidelberg“. Nachdem bereits im Sommer 1856 die vorbereitenden Verhandlungen gepflogen waren, erfolgte am 24. Oktober 1856 die Konstituierung der Gesellschaft, der sofort 48 Mitglieder aus Heidelberg und den benachbarten Orten beitraten, darunter die damaligen Leuchten der Heidelberger naturwissenschaftlichen und medizinischen Fächer. Zum ersten Vorsitzenden wurde *Geheimrat Lange*, zum zweiten *Bunsen* gewählt, während der erste und zweite Schriftführer *A. Pagenstecher* und *Aug. Kekulé* waren.

In den Verhandlungen dieses Vereins erschienen Kekulé's erste Mitteilungen über die aus seinem Privatlaboratorium hervorgegangenen Arbeiten, die er dann kurz darauf in *Liebigs Annalen* veröffentlichte. Nicht immer stimmen die Abhandlungen über denselben Gegenstand in beiden Zeitschriften überein, was bei der Gesamtausgabe von Kekulé's Werken zu berücksichtigen war.

Am 9. Januar 1857 trug Kekulé in dem Heidelberger Verein „Ueber die Constitution des Knallquecksilbers“ vor, am 21. Dez. 1857 sprach er „Ueber die Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber“, am 17. Januar 1858 „Ueber den Zucker bildenden Stoff der Leber“, eine von ihm auf Veranlassung von *Moos* unternommene Arbeit, am 8. Februar 1858 über die in seinem Laboratorium von *Kündig* entdeckte „Bildung von Acetamid“, „Ueber Chloralid“ und „Ueber die Bildung der Glycolsäure aus Essigsäure“. Am 1. März 1858 trug *Baeyer* — als Gast des Heidelberger Vereins — „Ueber die Arsenmethylverbindungen“ eine von ihm in Kekulé's Laboratorium ausgeführte Arbeit vor. Die letzte

von Kekulé in Heidelberg ausgeführte Experimentalarbeit teilte F r i e d - r e i c h im Anschluß an seine Untersuchung der Amyloiddegeneration mit.

Die erste Experimental-Untersuchung, die Kekulé in seinem eigenen Privatlaboratorium ausführte, betraf also die Konstitution des Knallquecksilbers, in der er es in den mechanischen Typus Methan einreichte. Er begab sich damit auf ein altes Arbeitsgebiet Liebig's, der, seit er 1824 im Verein mit G a y L u s s a c bewiesen hatte, daß die knallsauren und die cyansäuren Salze gleich zusammengesetzt sind¹⁾, sich mehrfach wieder mit diesem Thema beschäftigte. Ein Jahr vorher, 1855, fand Liebig die *Fulminursäure*, die beim Kochen von Knallquecksilber mit Wasser entsteht und mit der Cyanursäure isomer ist²⁾. Er setzt das folgendermaßen auseinander: „Aus 3 Aequivalenten oder Atomen Cyanursäure entsteht, wie man weiß, 1 Atom Cyanursäure; in gleicher Weise entsteht aus 3 Aequivalenten Knallsäure 1 Atom Fulminursäure. Die Cyanursäure ist eine mehrbasische Säure, die Fulminursäure ist einbasisch, d. h. 1 Atom davon sättigt nur 1 Aequivalent Metalloxyd.“ Bemerkenswert ist an dieser Ausdrucksweise der Gebrauch von Aequivalent „oder Atom“ statt Molekül.

Unabhängig und gleichzeitig mit Liebig hatte L é o n S c h i s c h k o f f, damals Professor der Chemie an der Artillerieschule und an dem Kaiserlichen Lyzeum in St. Petersburg, die Umwandlung von Knallquecksilber in eine mit der Cyansäure isomeren Säure, die er *Iso-cyansäure* nannte, entdeckt und als er durch die „Allgemeine Zeitung“ Liebig's Entdeckung der Fulminursäure erfuhr, diesem geschrieben. Liebig veröffentlichte den Brief³⁾, einen Auszug aus Schischkoffs Abhandlung in Petersb. Acad. Bull. **14**, 97, ausgegeben am 5. Aug. 1855, sofort in den Annalen und berichtet in einer Anmerkung: „Meine Untersuchung über die Fulminursäure wurde bei Gelegenheit meiner Vorlesung, in welcher ich die Darstellung und die Eigenschaften des Knallquecksilbers zu beschreiben hatte, in der Mitte Mai begonnen und gegen Ende Juni beendet.“

Bald darauf kam Schischkoff nach Heidelberg zu B u n s e n, in dessen Laboratorium er seine Versuche über die Knallsäure fortsetzte, und bald mit Kekulé so befreundet wurde, daß sie sich ihre Arbeitspläne mitteilten.

Die beiden Abhandlungen von Kekulé und von Schischkoff, die

¹⁾ Ann. chim. phys. **25**, 285 (1824). ²⁾ A. **95**, 282 (1855).

³⁾ A. **97**, 53 (1855)

sie Liebig für die Annalen einreichten, sind beide vom 25. Dez. 1856 datiert und folgen aufeinander. Unmittelbar nach Eingang der beiden Manuskripte schrieb Liebig darüber an Kekulé folgenden Brief:

München, den 28. Dez. 1856.

Verehrter Freund, mit Ihrem Brief empfang ich gleichzeitig ein Schreiben von Herrn L. Chichkoff, worin derselbe eine mit der Ihrigen ganz übereinstimmende Ansicht über die Constitution der Knallsäure und die Bildung der Fulminursäure auseinandersetzt und dabei erwähnt, daß er auf Ihren Rath Fulminursäure mit Bleichkalk behandelt und ebenfalls Chlorpikrin erhalten habe. Auch Herr Ch. hält die Knallsäure für nitriertes Chloroform oder analog einem Nitroacetonitril und erklärt die Bildung der Fulminursäure durch das Zerfallen in zwei Gruppen, von denen die eine durch Aufnahme der Bestandtheile des Wassers in Kohlensäure und Ammoniak zerfällt.

Ich nehme zwar keinen Anstand, beide Mittheilungen nebeneinander in den Annalen abzdrukken, allein, da die Priorität für Sie und Herrn Ch. kaum ermittelbar ist, so möchte ich Ihnen rathen, sich mit Herrn Chichkoff zu einer gemeinschaftlichen Publikation zu verbinden. Bei ähnlichen zusammenlaufenden Arbeiten haben ich und Wöhler dies immer so gehalten.

Herzlichst ganz d. Ihrige

Justus Liebig.

Auf diesen gutgemeinten Vorschlag wird sich Kekulé nicht eingelassen haben, da er seine theoretischen Betrachtungen, die er in dieser Abhandlung aussprach, sicher nicht mit Schischkoff teilen wollte.

Kekulé erzählte mir einmal, daß ihn in jener Zeit Liebig in Heidelberg besuchte und dazu gekommen sei, wie er gerade eine größere Menge Knallsilber dargestellt habe. Auf Liebigs Frage: „Was machen Sie denn da?“, „Knallsilber, Herr Professor!“, habe Liebig ohne weiteres das kostspielige Präparat durch Uebergießen mit Salzsäure zerstört, sich zu Kekulé mit den Worten wendend: „Nein, mit Knallsilber dürfen Sie nicht arbeiten, das kenne ich, dazu sind Sie zu schade, Knallquecksilber, ja, das geht.“

Wohl jeder der berühmten Chemiker, Gay Lussac, Liebig und Kekulé hat auch Knallquecksilber mit Salzsäure behandelt. Keiner konnte vermuten, daß die einfache Reaktion der Schlüssel zur Erkenntnis der Konstitution der Knallsäure war, und dabei eine der wichtigsten Stickstoffverbindungen, das Hydroxylamin, zu entdecken gewesen wäre. Als dann, über 20 Jahre später, Ernst Carstanjen und A. Ehrenberg¹⁾ einer- und Steiner²⁾ andererseits zeigten, daß sämtlicher

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 25, 232 (1882).

²⁾ B. 16, 1484, 2419 (1883).

Stickstoff des Knallquecksilbers bei der Behandlung mit Salzsäure in Hydroxylamin-chlorhydrat übergeht, war schon 1865 von W. L o s s e n ¹⁾ das Hydroxylamin bekanntlich durch Reduktion des Salpetersäure-äthylesters entdeckt worden.

Allein die Bedeutung von Kekulé's Abhandlung über Knallquecksilber liegt in den theoretischen Betrachtungen, die ich zusammen mit der ein Jahr später veröffentlichten zweiten Abhandlung Kekulé's über das Knallquecksilber erörtern werde. Zuvor schalte ich einen Brief Kekulé's an Liebig ein, der ein Autoreferat über die Leistungen seines kleinen Privatlaboratoriums im Jahre 1857 enthält. Bereits zwei Monate früher hatte Kekulé an den geschäftsführenden Redakteur der Annalen, damals H. K o p p, fünf Abhandlungen eingereicht. Kekulé, dem sehr viel daran lag, daß Liebig seine Abhandlungen kennen lernte, und der fürchtete, daß der viel beanspruchte Gelehrte sie vielleicht übersehen würde, ergriff eine äußere Veranlassung, um an Liebig zu schreiben, die ihm ein Wunsch seines Stiefbruders K a r l bot:

Heidelberg, 3. Februar 1858.

Hochgeehrtester Herr!

Ich schreibe Ihnen heute in einer eigenthümlichen Angelegenheit, einzig um einem Wunsch meines Bruders in London nachzukommen, dem ich, weil n u r seine Unterstützung es mir m ö g l i c h machte, die Docentencarrière zu ergreifen, a u c h d a s nicht abschlagen kann, was ich sonst gewiß nicht gethan hätte.

Mein Bruder: Charles Kekulé, ist nämlich Kornhändler in London und ersucht mich darum, an Sie zu schreiben, mit der Bitte i h m ein Empfehlungsschreiben geben zu wollen an Herrn Allsopp & Sons in Burton. Er will den Leuten deutsche Malzgerste verkaufen und meint, „ein Empfehlungsschreiben von Ihnen würde ihn bei den Leuten sehr gut stellen, er beabsichtige, ihnen auch sehr schöne Gerste zu verkaufen.“ — Sie sehen die Sache ist an sich nicht wissenschaftlich, da aber vielleicht etwas für mich dabei abfällt, würde so der Wissenschaft indirect wenigstens gedient. — Ich hoffe Sie nehmen mir nicht übel, daß ich aus brüderlichen Rücksichten, Sie mit solchen Dingen behellige; gerade des eigenthümlichen Verhältnisses wegen, in dem ich zu meinem Londoner Bruder stehe, wäre ich Ihnen doppelt verbunden, wenn Sie ein paar Zeilen schreiben wollten! —

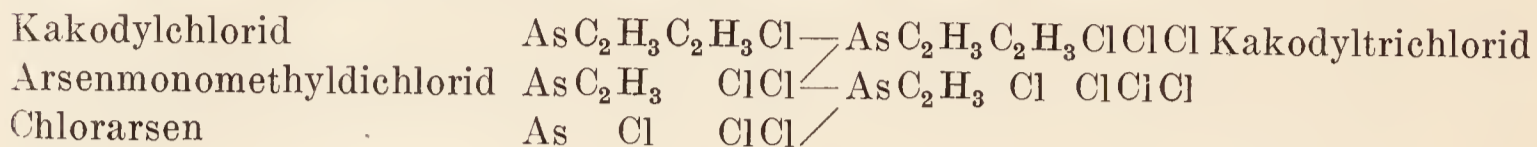
Ich füge ein paar Bemerkungen bei über 5 Mittheilungen, die ich vor kurzem an Herrn Prof. Kopp für Ihre Annalen abgeschickt habe; darunter zwei von jungen Leuten aus meinem Laboratorium.

Die dem Inhalt nach wichtigste von Baeyer betrifft die Kakodylverbindungen; sie klärt die Constitution dieser Verbindungen jetzt vollständig auf und macht es möglich, dieselben einfach und natürlich dem System einzureihen.

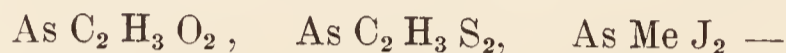
Baeyer fand, daß Kakodylsäure mit Phosphorsuperchlorid ein krystallisirtes

¹⁾ Z. f. Ch. [2] 1, 551 (1865). A. Suppl. 6, 220 (1868).

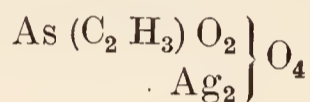
Kakodyltrichlorid gibt, und daß dieses beim Erwärmen zu Chlormethyl und dem flüssigen und flüchtigen Arsenmonomethyldichlorid zerfällt. Dasselbe Kakodyltrichlorid entsteht auch durch directe Addition von Chlor zu Kakodylchlorid. Aehnlich wie dieses verbindet sich auch das Arsenmonomethylchlorid mit Chlor und erzeugt ein festes aber sehr unbeständiges Tetrachlorid, welches ausnehmend leicht in Chlormethyl und Chlorarsen zerfällt. Man hat also die Reihe:



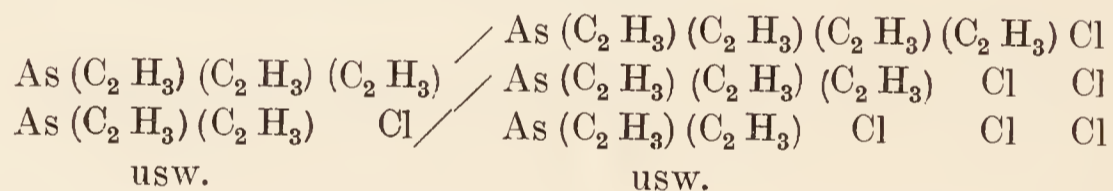
Das Arsenmonomethyldichlorid bildet dann den Ausgangspunkt zu einer Reihe von Körpern. Man erhält durch doppelte Zersetzung ein krystallisirtes Oxyd, ein krystallisirtes Sulfid und ein Jodid in prachtvollen Krystallen:



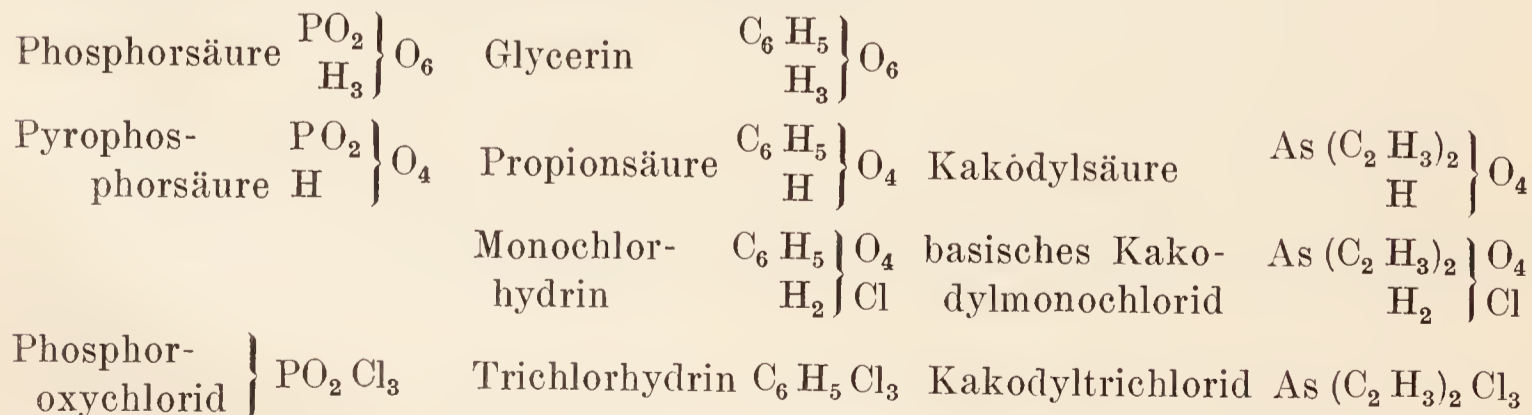
Durch Oxydation mit Quecksilberoxyd oder Silberoxyd entsteht aus dem Oxyd oder dem Chlorid eine krystallisirte Säure, deren Silbersalz und Barytsalz bereits analysirt sind:



Die oben gegebene Reihe, deren unterste Glieder von Baeyer entdeckt sind, kann nach oben vervollständigt werden und giebt dann eine natürliche Systematik aller arsenhaltigen Methylverbindungen:



Die Reihe links enthält Verbindungen des Ammoniaktypus, die rechts Substanzen vom Typus: Salmiak. Die chlorhaltigen Glieder verhalten sich wie Chloride von Radicalen, deren Basicität abhängig ist von der Anzahl der Chloratome. So ist das Kakodyl des Kakodylchlorids einbasisch; man erhält mit Basen Kakodyloxyd; das Kakodyl des Trichlorids ist dreibasisch, man erhält mit Basen Kakodylsäure, mit Wasser Bunsen's basisches Kakodylsuperchlorid. Die letztere Verbindung entspricht demnach Berthelot's Monochlorhydrin, während die Kakodylsäure der Pyrophosphorsäure analog ist. Man hat:

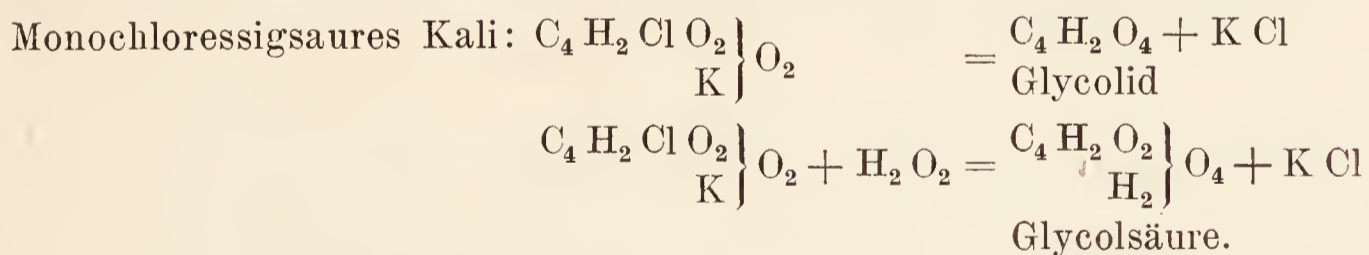


Die zweite Notiz betrifft das *Knallquecksilber* oder vielmehr den durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber entstehenden Körper, von welchem ich Ihnen früher schon schrieb ¹⁾. Ich habe diesen Körper, der leicht in großen und wohl ausgebildeten Krystallen erhalten werden kann, seitdem genauer untersucht. Er hat die Zusammensetzung $C_4 N_2 O_4 Br_2$; entspricht also geradezu dem Knallquecksilber, dessen Hg durch Brom ersetzt ist. Er bildet so das vermittelnde Glied zwischen dem Chlorpikrin und Brompikrin und dem Knallquecksilber; man hat:

Chlorpikrin	C_2	NO_4	Cl	Cl	Cl
Brompikrin	C_2	NO_4	Br	Br	Br
Neuer Körper (Dibromnitroacetonitril)	C_2	NO_4	Br	Br	C_2N
Knallquecksilber	C_2	NO_4	Hg	Hg	C_2N

Da er ohne Entwicklung von Kohlensäure aus Knallquecksilber entsteht und sich in seinen Eigenschaften eng an das Chlorpikrin anschließt, halte ich jetzt die von mir für das Knallquecksilber vorgeschlagene Formel für bewiesen. Vom Chlorpikrin (von dem ich früher zeigte, daß es aus Alkohol, Salpetersäure und Kochsalz erhalten werden kann) habe ich seitdem gefunden, daß es auch aus Chlormethyl entsteht, d. h. wenn man ein Gemenge von Holzgeist und Schwefelsäure über Kochsalz und Salpeter destillirt. Außerdem entsteht das Chlorpikrin leicht und in großer Menge neben Trichloressigsäure bei Einwirkung von Salpetersäure auf Chloral. Aus dem Chloral habe ich außerdem Städeler's Chloralid wieder dargestellt und durch die Analyse die von Städeler vorgeschlagene und seitdem von Gmelin und Gerhardt umgeänderte Formel bestätigt. Diese Formel scheint mir auch darum wahrscheinlich, weil bei der Bildung des Chloralids, was seither übersehen wurde, große Mengen von Kohlenoxyd entstehen.

Eine weitere Mittheilung von mir betrifft die Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure, oder eigentlich aus Monochloressigsäure. Bei der von Hoffmann in meinem Laboratorium beobachteten Zersetzung der monochloressigsäuren Salze entsteht nämlich Chlormetall und wenn Wasser zugegen ist Glycolsäure; bei Zersetzung trockner Salze: Glycolid.



Ich habe die Säure selbst krystallisirt erhalten und das Silbersalz und Kalksalz analysirt. Die Zersetzung scheint mir von nicht geringem Interesse, einerseits als erste Bildung einer Säure mit zweibasischem Radical aus einer fetten Säure, dann aber auch weil sie deutlich zeigt, daß durch Eintritt von Chlor in ein einbasisches Radical ein zweibasisches entsteht.

¹⁾ Ich habe diesen Brief nicht auffinden können; unter den in der Münchner Staatsbibliothek befindlichen Briefen Kekulé's an Liebig ist er nicht.

Die letzte unserer Mittheilungen endlich (von Dr. Kündig) ist eine neue Bildung des Acetamids. Kündig hat nämlich gefunden, daß essigsaures Ammoniak beim Destilliren beträchtliche Mengen Acetamid liefert, so daß, wenn man Eisessig mit NH_3 sättigt und abdestillirt $\frac{1}{4}$ vom Gewicht des Eisessig an reinem Acetamid erhalten wird. In derselben Weise entsteht auch Butyramid.

Von kleineren Versuchen, die ich gelegentlich angestellt, will ich zwei noch erwähnen, die für Sie vielleicht nicht ohne Interesse. Wenn man Phosphorchlorür mit Schwefel in einer zugeschmolzenen Röhre erhitzt, so vereinigen sich beide und bilden Phosphorsulfochlorid ¹⁾. Ferner: wenn man mit Phosphordämpfen beladene Kohlensäure über schwach glühende wasserfreie Phosphorsäure leitet, so entsteht Phosphorige Säure in Menge. Ich habe außerdem auch Bernards „zuckerbildenden Stoff der Leber“ dargestellt und alles, was Bernard darüber angiebt, bestätigt gefunden.

Dermalen bin ich mit Versuchen über die Amide beschäftigt, die wie es scheint interessante Resultate geben werden. Die Arbeit ist indessen noch so wenig abgeschlossen, daß ich Mittheilung für später vorbehalte.

In der Hoffnung, daß Sie mir die im Anfang des Briefes enthaltene Bitte nicht übel nehmen, und indem ich mich sogar der Hoffnung hingebe, von Ihnen — wenn auch abschlägige — Antwort zu erhalten

Wie immer

Mit größter Hochachtung

Ihr dankbarer Schüler

Dr. Kekulé.

Der Brief verfehlte seinen Zweck nach keiner Richtung. Er sollte Liebig beweisen, daß das vom Bruder „Charles“ unterstützte Kekulé'sche Laboratorium in der Tat etwas leistete. Konnte es sich doch mit diesen neuen Arbeiten selbst neben Kolbes Laboratorium sehen lassen. Auch sollte sehr bald an Liebig die Möglichkeit herantreten, Kekulé für den Genter Lehrstuhl der Chemie erfolgreich zu empfehlen.

Liebig schrieb ihm:

München, 7. Febr. 58.

Beikommend, lieber Freund eine Karte zur Einführung Ihres Bruders bei Allsopps, welche den Zwecken desselben genügen wird; ich thue dieß nicht gern und nur ausnahmsweise, wenn ich den Mann nicht persönlich kenne, allein da es Ihr Bruder ist, so bin ich in der Hauptsache ohne Besorgniß. Für Ihre höchst interessanten Mittheilungen meinen besten Dank; ich schreibe Ihnen später darüber, wenn ich etwas mehr Zeit habe.

Herzlichst Ihr aufrichtiger

Just. Liebig.

¹⁾ Kekulé hat diesen Versuch nicht veröffentlicht, den L. Henry 1869 ausführte; vgl. B. 2, 638 (1869).

Aus Kekulés Brief geht zunächst hervor, daß er von den fünf Arbeiten die Baeyers: Ueber die organischen Arsenverbindungen¹⁾ für die wertvollste hielt. Wie Baeyer erzählt, arbeitete er seit dem Frühjahr 1857 bei Kekulé und in der Abhandlung „*Ueber die organischen Arsenverbindungen*“ ist der Einfluß Kekulés ganz unverkennbar. Dem in Kekulés Brief an Liebig gegebenen Bericht über den tatsächlichen Inhalt der Arbeit ist nichts hinzuzufügen. Was die Schreibweise der Formeln in Baeyers Abhandlung anlangt, so wird bald das alte, bald das Williamsonsche Sauerstoffatom benutzt, letzteres ausschließlich bei der Ableitung der auf den intermediären Typus von Wasser und Chlorwasserstoff bezogenen rationellen Formeln. Die Art der Zusammenstellung der methylierten Arsen-, Antimon-, Wismuth-, Phosphor- und Stickstoffchloridformeln erinnert wie wir sehen werden, an die in Kekulés Knallquecksilberabhandlung angewendete schematische Vergleichung der unter dem Typus Sumpfgas angeordneten Formeln. Hervorheben möchte ich eine Stelle, die ebenfalls an folgenden in Kekulés Knallquecksilberabhandlung vorkommenden Satz erinnert: „Indem ich die eben genannten Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche ich dies Wort nicht im Sinn der Gerhardschen Unitätstheorie, sondern in dem Sinn, in dem es zunächst von Dumas gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde.“ Nach der vergleichenden Zusammenstellung der obigen Verbindungen „deren eine Hälfte dieselbe Anzahl von Atomen wie der Salmiak besitzt, während die andere in gleicher Beziehung zum Ammoniak steht“ findet sich folgende Betrachtung in Baeyers Abhandlung:

„Es waren offenbar ähnliche genetische Reihen, deren Idee Dumas vorschwebte, als er die organischen Verbindungen in mechanische Typen zusammenfaßte, und es ist nur der zu weiten und unbestimmten Ausdehnung dieser Idee zuzuschreiben, wenn seine geistvolle Anschauung bisher nicht fruchtbarer gewesen ist. Man hat in dieser Weise auch die Stoffe, mit deren Betrachtung wir uns bisher beschäftigt haben, zusammengestellt, und gerade darin Analogien zu finden geglaubt, wo diese durch den Eintritt von Elementen anderer Natur unterbrochen werden. Ich erinnere an die Reihen, welche Frankland bei Gelegenheit seiner Untersuchungen über das Zinkäthyl gegeben, in denen er die Verbindungen der Metalle mit dem Sauerstoff und den Alkoholradicalen paralleli-

¹⁾ A. 105, 265—276 (1858).

sirt, während letztere dem Wasserstoff und nicht dem Sauerstoff analog sind. Die Uebersichtlichkeit, die hierdurch erlangt wird, ist rein äußerlich, sie verschwindet sogleich, wenn man die richtige Atomgröße des Sauerstoffs annimmt, und die Formeln, die eine unpaare Anzahl von Atomen desselben enthalten, verdoppelt.“

Diese Stelle beweist, daß damals im Kekulé'schen Laboratorium die Frankland'sche Abhandlung, auf die später Frankland seine Ansprüche zurückführte, der Begründer der Valenztheorie zu sein, gut bekannt war.

Auf Baeyer's Abhandlung folgt die von Dr. Kündig „*Bildung von Acetamid aus essigsauerm Ammoniak*“¹⁾, über die Kekulé in seinem Brief an Liebig ebenfalls berichtete und hinzufügte: „In derselben Weise entsteht auch Butyramid.“ Die letztere Angabe fehlt in der Abhandlung, der Versuch ist also wohl zwischen der Zeit der Ein- sendung der Annalenabhandlung und der Absendung des Briefes an Liebig ausgeführt worden. Die Kündig'sche Reaktion war ohne Zweifel die einfachste und bequemste Darstellungsmethode für das Acetamid.

Th. Kündig entstammte einer wohlhabenden Baseler Familie, er war ein allseitig beliebtes Mitglied des Heidelberger Kreises, in dem er den Kosenamen „*Dickes'chen*“ führte, und ein Liebling von Kekulé, dem er nach Gent folgte.

Die drei anderen Abhandlungen rühren von Kekulé selbst her. Zunächst die zweite Mitteilung „*Ueber die Constitution des Knallquecksilbers*“²⁾, deren Inhalt Kekulé's Brief an Liebig kurz berichtet und die ich zusammen mit der ersten Abhandlung weiter unten eingehend erörtern werde.

Die nächste Abhandlung Kekulé's handelt von der „*Bildung von Glycolsäure aus Essigsäure*“³⁾, in der die Formeln wie in den Arbeiten über die Konstitution des Knallquecksilbers mit Aequivalentgewichten geschrieben werden. Kekulé bestätigt Reinhold Hoffmann's Vermutung, daß beim Zersetzen monochloressigsaurer Salze durch kochendes Wassers Glycolsäure entsteht. Er zeigt, daß die Uebereinstimmung der Eigenschaften des Baryum- und des Calciumsalzes mit den Eigenschaften dieser Salze aus Glycolsäure anderen Ursprungs es wahrscheinlich erscheinen läßt, „daß alle seither dargestellten Glycolsäuren (und

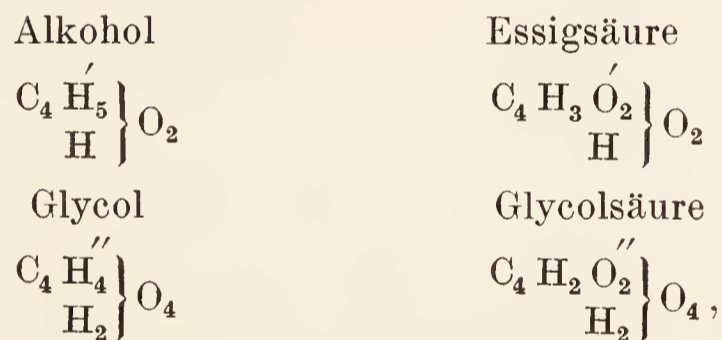
¹⁾ A. 105, 277 (1858). ²⁾ A. 105, 279—286 (1858).

³⁾ A. 105, 286 (1858); Band II, 141.

die Homolactinsäure¹⁾) identisch sind, und nicht etwa, wie Wurtz²⁾ meint, zwei verschiedene Modificationen“.

Unabhängig von Kekulé, aber etwas später, stellten H. W. Perkin und B. F. Duppá aus bromessigsäurem Silber durch Kochen mit Wasser die Glycolsäure und aus Bromessigsäure mit Ammoniak das Glykokoll dar³⁾).

Die theoretische Bedeutung der Bildung der Glycolsäure aus Essigsäure setzt Kekulé folgendermaßen auseinander: „Es ist dieß meines Wissens das erste Beispiel der Bildung einer *zweiatomigen* Säure aus einer *einatomigen* Säure, der Essigsäuregruppe; in der Reihe dieser Säuren genau das, was die Bildung des Glycols aus Alkohol in der Reihe der entsprechenden Alkohole ist, und es bietet diese Reaction für die Theorie noch besonderes Interesse, weil sie deutlich zeigt, daß durch Eintritt von Chlor und resp. Austritt von Wasserstoff aus dem *einatomigen* Radical der Essigsäure das *zweiatomige* Radical der Glycolsäure entsteht, gerade so wie aus dem *einatomigen* Radical des Alkohols das *zweiatomige* Radical des Glycols erhalten werden kann. Die Glycolsäure steht dieser Bildung nach zur Essigsäure in der That in derselben Beziehung, wie das Glycol zum Alkohol:



während Wurtz bereits gezeigt hat, daß sie aus dem Glycol durch dieselben Reactionen erhalten werden kann, wie die Essigsäure aus Alkohol.“

Diese Betrachtung enthält die Grundzüge für die Klassifikation der Alkohole und Carbonsäuren, die Kekulé später in seinem Lehrbuch befolgte. Die Verallgemeinerung der Bildung der Glycolsäure aus Chlor-essigsäure führte Kekulé, wie wir später sehen werden, zur Gewinnung der inaktiven Aepfelsäure und der inaktiven Weinsäure aus Monobrom- und aus Dibrombernsteinsäure. In unmittelbarem Anschluß an die Umwandlung der Monochloressigsäure in Glycolsäure versuchte Kekulé die

¹⁾ A. 84, 282 (1853); Cloëz; A. 89, 344 (1854): Dessaignes.

²⁾ A. 103, 366 (1857); C. r. 44, 1306 (1857).

³⁾ A. 108, 113 (1858).

aus Salizylsäure dargestellte Monochlor-benzoësäure durch Erhitzen mit Wasser in Oxybenzoësäure umzuwandeln, was nicht gelang. Auf dem Gebiet der Salicylsäure traf Kekulé demnächst mit seinem unglücklichen Rivalen Archibald Scott Couper und mit Kolbe zusammen. Durch diese Versuche kam Kekulé zum erstenmal mit der Chemie der aromatischen Substanzen in Berührung, für die er später in so glänzender Weise die theoretische Grundlage schuf.

In der letzten der fünf Abhandlungen „*Ueber das Chloralid*“¹⁾, das St a e d e l e r²⁾ beim Studium der Einwirkung von Schwefelsäure auf Chloral entdeckt hatte, zeigte Kekulé, daß die von anderen angezweifelte, von St a e d e l e r aufgestellte Formel richtig war. Er schließt seine Mitteilung mit der Bemerkung: „Ueber die rationelle Formel des Chloralids enthalte ich mich vorerst jeder Vermuthung, da die in der Richtung angestellten Versuche nicht hinlänglich entscheidende Resultate gaben.“ Erst 1875 klärte Otto Wallach³⁾ im Bonner chemischen Institut die Konstitution des Chloralids auf, in dem er den *Trichlormilchsäuretrichloräthylidenäther* erkannte.

Ueber das Glycogen und über die Amyloïdsubstanz.

In Kekulé's oben mitgeteiltem Brief vom 3. 2. 1858 an Liebig erzählt er, daß er auch B e r n a r d s zuckerbildenden Stoff dargestellt und alles, was B e r n a r d darüber angibt, bestätigt gefunden habe. Ueber diese Untersuchung sprach Kekulé am 7. Januar 1858 in dem naturhistorisch-medizinischen Verein zu Heidelberg⁴⁾, sie war durch Versuche von M o o s in Heidelberg veranlaßt. Kekulé stellte B e r n a r d s „*matière glycogène*“ rein dar und bestätigte durch eine Analyse die Formel $C_{12}H_{10}O_{10}$ oder $C_6H_{16}O_5$. Kekulé gebraucht nur die erstere Formel.

Im Anschluß daran will ich die zweite physiologisch-chemische Untersuchung Kekulé's erwähnen, die er auf Veranlassung von F r i e d r e i c h über die sog. Amyloïdsubstanz der Milz unternimmt. Er zeigt erstens, daß die sog. „*Wachsmilz*“ zwar beträchtliche Mengen von Cholesterin enthält, dieses aber nicht die Ursache der Jodschwefelsäurereaktion ist; zweitens, daß die „*Wachsmilz*“ keinen dem Amylon oder der Zellulose in chemischer Hinsicht ähnlichen Körper enthält. „Die Substanz, der

¹⁾ A. 105, 293 (1857); Band II, 145.

²⁾ A. 61, 104 (1846).

³⁾ B. 8, 1578 (1875).

⁴⁾ Verhandl. d. naturhist.-med. Vereins zu Heidelberg 1, 104 (1857—1859); Bd. II, 122.

offenbar die blaue Farbreaction der Amyloïdmilz eigenthümlich ist, zeigt nach der Kohlenstoff-, Wasserstoff- und Stickstoffbestimmung eine den Eiweißkörpern ähnliche Zusammensetzung. Diese Untersuchung wurde in dem naturhistorisch - medizinischen Verein zu Heidelberg erst kurz nach dem Weggang Kekulé durch Friedrich vorgelegt¹⁾ im Anschluß an dessen Vortrag über Amyloïddegeneration.

Beide physiologische Arbeiten sind von medizinischen Collegen Kekulé veranlaßt, die sich gerade an ihn wandten, weil er durch seine im Sommersemester 1857 gehaltene Vorlesung über Zoochemie sein Interesse für solche Aufgaben bewiesen hatte.

Vom physiologischen Standpunkt aus würdigt K u ß m a u l in seinem schon weiter oben benutzten Aufsatz „*Ein Dreigestirn großer Naturforscher*“³⁾ Kekulé's Arbeiten über die Amyloïds substanz der Milz mit folgenden Worten:

An den Heidelberger Aufenthalt Kekulé's knüpft sich die Erledigung einer interessanten pathologisch-chemischen Streitfrage. Die Gewebe mancher Organe, besonders der großen Drüsen im Unterleib, Milz, Leber und Nieren, erleiden bei schwerem Siechtum beispielsweise nach langwieriger Eiterung der Knochen, eine eigentümliche Veränderung ihres Gefüges und bekommen ein speck- oder wachsartiges, grauweißes Ansehen. Virchow entdeckte, daß die so entartete Gewebesubstanz ähnliche Farbenreactionen zeigt, wie sie gewissen chemischen Pflanzenstoffen aus der Klasse der Kohlenhydrate, dem Faserstoff (Cellulose) und der

¹⁾ l. c. 1, 150 (1857—1859) ferner eine ausführliche Mitteilung „Zur Amyloïdfrage“ von N. Friedrich und A. Kekulé: Archiv der patholog. Anatomie, Physiol. u. klin. Med. 16, 50—65 (1858); Band II, 123.

²⁾ Geb. 31. Juli 1825 zu Würzburg, 1857 außerordentlicher Professor der pathologischen Anatomie und Leiter des patholog.-anatom. Instituts in Heidelberg, 1858 ord. Professor der Pathologie und Therapie und Direktor der mediz. Klinik in Heidelberg, wo er 6. Juli 1882 starb.

³⁾ Deutsche Revue 27, 173—187 (1902); vgl. Seite 70.



Abb. 31. Nikolaus Friedrich.²⁾
A. K.-Z.

Stärke (Amylum) eigen sind. Er nannte sie deshalb Amyloidsubstanz, und man bezeichnet seitdem die Entartung als amyloide, ja voreilig sprach man sogar von einer Verholzung der Organe, wenn sie holzartig derb beschaffen gefunden wurden. Konnte die Umwandlung tierischer Substanz in pflanzliche wirklich geschehen, so erklärte sich die mythische Verwandlung der Daphne und anderer klassischer Personen in Bäume und Sträucher als ein ganz natürlicher, wenn auch pathologisch-chemischer Vorgang. Zu der Sorge, mit den Jahren zu verknöchern, kam nun die neue, zu verholzen, und damit voraussichtlich eine neue Form hypochondrischer Grillen. Eine chemische Untersuchung solcher amyloider Substanz durch Kekulé erstickte die aufsteigenden Sorgen und Grillen im Keime. Auf der inneren Klinik Friedrichs lieferte die fast ganz „verholzte“ Milz eines siech gewordenen Weibes eine solche Menge amyloider Substanz, daß Kekulé sie einer Elementaranalyse unterziehen konnte. Da erwies sie sich als stickstoffhaltig und somit nicht in die Klasse der Kohlenhydrate, sondern in die der Eiweißkörper gehörig. Trotzdem behielt man den Namen „Amyloidentartung“ bei; er soll nur auf die an Amylum erinnernde Farbenreaction hinweisen, über das Wesen der Entartung aber nichts besagen.

Von hervorragender Bedeutung sind Kekulés zwei rasch aufeinanderfolgende Abhandlungen

„Ueber die Konstitution des Knallquecksilbers“¹⁾

die eingehend zu erörtern sind.

Wie bei der Thiacetsäure und den meisten seiner späteren Untersuchungen war es die experimentelle Prüfung einer theoretischen Ansicht, die Kekulé veranlaßte sich mit dem Knallquecksilber zu beschäftigen. Nachdem er auf die älteren Arbeiten über die knallsauren Salze hingewiesen hat, sagt er:

„Eine Ansicht indeß bedarf noch besonderer Erwähnung: die von Gerhardt und Laurent, die, wenn ich nicht irre, zuerst von Gerhardt in der älteren Auflage seines Lehrbuchs der organischen Chemie²⁾ mitgetheilt wurde. Da man bei fast allen Nitrosubstitutionsproducten die Eigenschaft beobachtet hatte, daß sie beim Erhitzen oder beim Stoß explodiren, vermuthete Gerhardt, die knallsauren Verbindungen seien solche Nitrokörper; er gab so der Knallsäure die Formel:

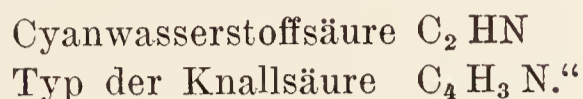


„Obgleich diese Formel wesentlich die Analogie mit anderen Nitro-

¹⁾ A. 101, 200 (14. 2. 1857 datiert vom 26. Dez. 1856; A. 105, 279 (27. 3. 1858); Band II, 64—79.

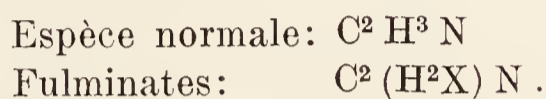
²⁾ Précis de ch. org. II, 445 (1845); Zusatz zu Band I, 382 (1844) wo die Fulminsäure abgehandelt ist.

körpern andeuten sollte, bemerkt G e r h a r d t doch noch, sie lasse die Knallsäure als Nitrosubstitutionsproduct einer Substanz erscheinen, die mit der Cyanwasserstoffsäure homolog sei:



Kekulé überträgt dabei die von G e r h a r d t 1845 gebrauchten Formeln in die damals in Deutschland ausschließlich gebrauchten, so daß ich den Passus wortgetreu hier wiedergebe:

„Les F.“(ulminates) „me paraissent être les espèces nitrogénées d'un genre homologue des cyanures:



X étant égal à NO_2 etc.“

Es mag auffallend erscheinen, daß Kekulé in seinen beiden Knallquecksilber-Abhandlungen in den Formeln die G m e l i n s c h e n Äquivalente und nicht die G e r h a r d t s c h e n Atomgewichte verwendet, für die er zwei Jahre vorher in seiner Abhandlung „*Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren*“ so überzeugend eingetreten war und die er in seiner kurz vor der zweiten Abhandlung: „*Ueber die Konstitution des Knallquecksilbers*“ veröffentlichten, rein theoretischen Schrift „*Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale*“ ausschließlich benutzt. Um das zu verstehen, muß man berücksichtigen, daß sich damals in Deutschland die Zahl der Anhänger der G e r h a r d t - W i l l i a m s o n s c h e n Anschauungen, man kann wohl sagen, auf Kekulé beschränkte. Wenn er von seinen deutschen Kollegen gelesen und verstanden sein wollte, dann *mußte* er sich der ihnen geläufigen Formelsprache bedienen, die vor allem auch L i e b i g gebrauchte und S c h i s c h k o f f, der gleichzeitig mit Kekulé über die Knallsäure arbeitete. Hatte doch G e r h a r d t selbst, der in seinem 1844—1845 herausgegebenen Lehrbuch „*Précis de chimie organique*“ ausschließlich die Formeln mit den Atomgewichten $C = 12$, $O = 16$ etc. geschrieben hatte, in seinem zehn Jahre später 1854—1856 erschienenen vierbändigen Werk „*Traité de chimie organique*“ in den drei ersten Bänden sich dazu verstanden, die Formeln mit den Äquivalentgewichten $C = 6$, $O = 8$ zu bilden. Erst im vierten Band, der die Theorie enthält, begründet G e r h a r d t die Verwendung der Atomgewichte $C = 12$, $O = 16$. Der Chemiehistoriker, der einst die Ansicht äußerte, Kekulé habe sich in seinen Abhandlungen „*Ueber die Konstitution des Knall-*

quecksilbers“ zu den kleinen Gmelinschen Aequivalentgewichten bekehrt, hat aus dem Auge verloren, daß Kekulé nicht nur in seiner Thiacetsäure-Abhandlung, sondern auch in dem kurz vor seiner zweiten Knallquecksilber-Abhandlung veröffentlichten Aufsatz „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale“ ausschließlich die großen Gerhardschen Atomgewichte benutzt. Nein! Die Formelschreibweise in der Knallquecksilber-, in der Glycolsäure- und der Chloralid-Abhandlung war keine *Bekehrung Kekulés*, sondern ein *Zugeständnis*, das er seinen deutschen Fachgenossen machte.

Nach dieser Abschweifung wende ich mich Kekulés Versuchen zu, der das Studium der Einwirkung von Chlor auf Knallquecksilber von neuem unternahm und feststellte, daß dabei Chlorpikrin und Chlorcyan entstehen. Darin sah Kekulé den Beweis, daß das Knallquecksilber, folglich auch die Knallsäure sowohl eine Nitro- als eine Cyangruppe enthält, daß sie Nitro-aceto-nitril ist. Er schrieb das Knallquecksilber:



und führt es in der folgenden Betrachtung auf den Typus Sumpfgas zurück:

„Diese Formel zeigt auf den ersten Blick, daß das Knallquecksilber in seiner Zusammensetzung die größte Analogie zeigt mit einer großen Anzahl von bekannten Körpern, zu denen z. B. das Chloroform gehört:



„Man könnte es betrachten als nitrirtes Chloroform, in welchem das Chlor zum Theil durch Cyan, zum Theil durch Quecksilber ersetzt ist.

„Zu demselben Typus können die folgenden Verbindungen gerechnet werden:

C_2	H	H	H	H	Sumpfgas
C_2	H	H	H	Cl	Chlormethyl etc.
C_2	H	Cl	Cl	Cl	Chloroform etc.
C_2	(NO_4)	Cl	Cl	Cl	Chlorpikrin
C_2	(NO_4)	(NO_4)	Cl	Cl	Marignac's Oel.
C_2	(NO_4)	Br	Br	Br	Brompikrin
C_2	H	H	H	(C_2N)	Acetonitril
C_2	Cl	Cl	Cl	(C_2N)	Trichloracetonitril
C_2	(NO_4)	Hg	Hg	(C_2N)	Knallquecksilber
C_2	(NO_4)	H	H	(C_2N)	hypothetische Knallsäure.

„Das Knallquecksilber steht dem Chlorpikrin und dem Acetonitril am nächsten. Es ist wie das Chlorpikrin ein Nitrokörper und in demselben Sinn wie das Acetonitril (Cyanmethyl) eine Cyanverbindung. Es

könnte betrachtet werden als nitrirtes Acetonitril, dessen beide Wasserstoffatome durch Quecksilber ersetzt sind, so daß die hypothetische Knallsäure nichts anderes wäre als Nitroacetonitril.

„Indem ich die eben genannten Körper demselben Typus zuzähle, gebrauche in dieses Wort nicht im Sinn der G e r h a r d t'schen Unitätstheorie, sondern in dem Sinn, in dem es zuerst von D u m a s gelegentlich seiner folgenreichen Untersuchungen über die Typen gebraucht wurde. Ich will dadurch wesentlich die Beziehungen andeuten, in denen die genannten Körper zueinander stehen; daß der eine unter dem Einfluß geeigneter Agentien aus dem anderen erzeugt, oder in den anderen übergeführt werden kann.“

Zum besseren Verständnis dieses Satzes stelle ich die beiden den Schriften von C h a r l e s G e r h a r d t und J e a n D u m a s entnommenen Begriffsbestimmungen nebeneinander. In dem letzten kurz vor seinem Tode verfaßten Bande seines berühmten Lehrbuches schreibt G e r h a r d t¹⁾:

„Quelques chimistes cependant, saisissant mal ma pensée, supposent à mes types la même signification qu'aux types moléculaires sur lesquels M. D u m a s a développé, il y a longtemps déjà²⁾, des spéculations fort ingénieuses; mais je dois réclamer contre cette assimilation, quelque précieux qu'un si haut patronage puisse être pour le succès de mes vues; car à la vérité, il n'y a de semblable que le nom, emprunté à la langue vulgaire, et mes types signifient tout autre chose que les types de M. D u m a s, ceux-ci se rapportant à l'arrangement supposé des atomes dans les corps, arrangement qui, dans mon opinion, est inaccessible à l'expérience.

„Mes types sont des *types de double décomposition*. L'eau, dans une infinité de doubles décompositions, peut échanger son oxygène et son hydrogène pour d'autres éléments (radicaux simples) ou pour des groupes d'éléments (radicaux composés). Or je rapporte les corps eau type eau, lorsqu'on peut opérer sur eux de semblables échanges, et que les produits de ces échanges présentent entre eux des relations chimiques semblables à ceux qui existent entre les produits résultant de la substitution d'autres radicaux à l'un des radicaux de l'eau.“

Während also G e r h a r d t seine Typen als Doppelzersetzungstypen

¹⁾ Traité de chimie organique 4, 586 (1856).

²⁾ Compt. rend. X, 149 (1840): Mémoire sur la loi des substitutions et la théorie des types; par M. D u m a s.

auffaßt und sie so bezeichnet, sind D u m a s Typen aus dem Studium der Substitution des Wasserstoffs organischer Substanzen durch Chlor hervorgegangen. In der von Gerhardt angezogenen Abhandlung D u m a s finden sich Seite 158 folgende Aussprüche:

»Je propose de réunir ainsi en un même genre tous les composés qui réunissent des formules identiques à des propriétés chimiques semblables.

»Le chloroforme, le bromoforme, l'iodoforme constituent un genre;

»Le gaz oléfiant et les divers produits chlorés qui en dérivent en constituent un autre;

»L'acide acétique et l'acide chloracétique en représentant un troisième, etc.,

»Je range donc en un même genre, ou, ce revient au même, je considère comme appartenant au même type chimique *les corps qui renferment le même nombre d'équivalents, unis de la même manière et qui jouissent des mêmes propriétés chimiques fondamentales.*

Seite 162 und 163 heißt es dann:

»L'admirable travail de M. R é g n a u l t sur les éthers est venu donner en effet à la théorie des types un développement inattendu. Rien de plus naturel que de ranger dans un même genre des corps aussi voisins que l'acide acétique et l'acide chloracétique; mais il faut de bonnes raisons pour admettre qu'il y ait une véritable analogie entre:

Le gaz des marais	$C^4 H^2 H^6$
L'éther méthylique	$C^4 O H^6$
L'acide formique	$C^4 H^2 O^3$
Le chloroforme	$C^4 H^2 Ch^6$
Le bromoforme	$C^4 H^2 Br^6$
L'iodoforme	$C^4 H^2 J^6$
L'éther méthylique chloruré	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 O H^4 \\ Ch^2 \end{array} \right\}$
Id. bichloruré	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 O H^2 \\ Ch^4 \end{array} \right\}$
Id. perchloruré	$C^4 O Ch^6$
L'hydro-chlorate de méthylène	$C^4 Ch^2 H^6$
Id. chloruré	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 Ch^2 H^4 \\ Ch^2 \end{array} \right\}$
Id. bichloruré	$\left\{ \begin{array}{l} C^4 Ch^2 H^2 \\ Ch^4 \end{array} \right\}$
Le chlorure de carbone	$C^4 Ch^2 Ch^6$

»M. R é g n a u l t admet et il se propose de prouver que tous les corps si disparates, chimiquement parlant, que renferme cette série, que

tous ceux qui peuvent être réunis dans des séries analogues, ont cela de commun qu'ils appartiennent au même système mécanique" (Types mécaniques).

„A ce point de vue tout-à-fait mécanique, qui est celui dont M. Regnault poursuit l'étude, tous les corps produits par substitution présenteraient le même groupement et se classeraient dans le même type moléculaire. A mes yeux, ils constituent une *famille naturelle*.“

Vergleicht man diese Zusammenstellung mit der von Kekulé, so ist der wichtigste Unterschied der, daß bei ihm unter denselben Typus nicht nur Substanzen mit dem *gleichen* Kohlenstoffgehalt im Molekül wie bei Dumas, sondern in dem Acetonitril und seinen Derivatensubstanzen mit dem *doppelten* Kohlenstoffgehalt gereiht sind.

Implicite findet sich also in dieser Betrachtung bereits die erste Andeutung der Verkettung der Kohlenstoffatome, wenn man die Ausdrücke umformt unter Ersatz des Äquivalentgewichts ($C = 6$) durch das Atomgewicht ($\Theta = 12$).

Faßt man die Chlorsubstitutionen als Doppelzersetzung, als doppelten Austausch auf, so schließt sich der Typus Sumpfgas unmittelbar an die Gerhardschen Typen an.

Wie ich später zeigen werde, hat übrigens in einer Abhandlung, die in den Lehrbüchern der Geschichte der organischen Chemie nicht berücksichtigt worden ist, William Odling anderthalb Jahre früher den Gerhardschen Typen Salzsäure, Wasser und Ammoniak, den Typus Kohlengas oder Sumpfgas H^4C angereiht.

Ich wende mich zu Kekulé's zweiter Abhandlung „*Ueber die Konstitution des Knallquecksilbers*“¹⁾, die nach Jahresfrist der ersten folgte. In einer ausführlichen Mitteilung: „*Sur la constitution de l'acide fulminique et une nouvelle série de corps dérivés de l'acide acétique*“²⁾ hatte Schischkoff³⁾ die Ansicht begründet, die Knallsäure — acide fulminique — bestehe aus Nitroacetonitril + 2 Cyansäure, denn Knallquecksilber gehe „unter Austritt von Cyansäure (oder den Elementen derselben)“ in Isocyansäure über, die er als Nitroacetonitril + 1 Cyansäure auffaßt. Demgegenüber verteidigt Kekulé die einfache Nitroacetonitrilformel für Knallsäure und findet eine wesentliche Stütze dafür

1) Ann. 105, 279—286 (Heft III, ausgegeben am 27. 3. 1858); Band II, 74.

2) Ann. chim. phys. [3] 49, 310—338 (1857).

3) Schischkoff schreibt seinen Namen in einem Brief an Kekulé „Chichkoff“, ebenso in der französischen Abhandlung. Pogg. Hdw. II, 799; III, 1190.

in der Bildung von „*Dibromnitroacetonitril* oder *Cyandibrompikrin*“, das er durch Einwirkung von Brom auf Knallquecksilber erhalten hatte. Er versucht auch die entsprechende Jodverbindung darzustellen; es gelang ihm indes nicht, die durch Einwirkung von Jod auf in Alkohol verteiltes Knallquecksilber erhaltene Substanz in reinem Zustand zu gewinnen.

Das Dibromnitroacetonitril und zwei neue von Schischkoff entdeckte Substanzen: *Nitroform* und *Trinitroacetonitril* ordnet Kekulé in die in seiner ersten Abhandlung aufgestellte Reihe ein, aus der er die Glieder Chlormethyl und Brompikrin wegläßt, so daß sie folgende Form annimmt:

Grubengas	$C_2 H H H H$	
Chloroform	$C_2 H Cl Cl Cl$	
Nitroform	$C_2 H NO_4 NO_4 NO_4$	
Chlorpikrin	$C_2 NO_4 Cl Cl Cl$	
Marignac's Oel	$C_2 NO_4 NO_4 Cl Cl$	
Acetonitril	$C_2 H H H C_4 N$	$= C_4 H_3 N$
Trichloracetonitril	$C_2 Cl Cl Cl C_2 N$	$= C_4 Cl_3 N$
Trinitroacetonitril	$C_2 NO_4 NO_4 NO_4 C_2 N$	$= C_4 (NO_4)_3 N$
Dibromnitroacetonitril	$C_2 NO_4 Br Br C_2 N$	$= C_4 (NO_4) Br_2 N$
Knallquecksilber	$C_2 NO_4 Hg Hg C_2 N$	$= C_4 (NO_4) Hg_2 N$

Im Anschluß daran setzt Kekulé noch einmal seine Ansichten über den mechanischen Typus Sumpfgas auseinander:

„Man kann alle diese Körper Einer Reihe, einem mechanischen Typus zuzählen; alle enthalten dieselbe Anzahl von Atomen, wenn man die Nitrogruppe und das Cyan als den Elementen analoge Radicale betrachtet; in den individuellen Eigenschaften zeigen sie dabei große Verschiedenheiten, die durch die Verschiedenheit der dynamischen Natur der eingetretenen Elemente veranlaßt sind. Einen Theil jener Körper, die nämlich, welche Cyan enthalten, kann man zu einer besonderen Gruppe vereinigen, als deren Repräsentant das Acetonitril erscheint; mit demselben Rechte indeß, mit welchem dieses als Cyanmethyl betrachtet wird, können auch die übrigen Körper der Gruppe als cyanhaltige Derivate des Typus $C_2 H_4$ angesehen werden. Während das Grubengas ein indifferenten Körper ist, verhält sich das (demselben Typus zugehörige) Chlormethyl wie das Chlorid eines *einatomigen*, das Chloroform, in manchen Reactionen wenigstens, wie das Chlorid eines *dreiatomigen* Radicals; der Kontrast in der chemischen Natur des Chlors gegenüber der des Wasserstoffs ist die Ursache dieses verschiedenen

Verhaltens, und die Anzahl der Chloratome bedingt die Basicität des als Radical erscheinenden Restes. In ähnlicher Weise ist die chemische Natur der Nitrogruppe die Veranlassung, daß, wie Schischkoff gezeigt hat, das Nitroform¹⁾ die Rolle einer Säure spielt; in ähnlicher Weise sehen wir auch das Knallquecksilber sein Metall am leichtesten gegen andere Metalle austauschen; aber es gelingt nichtsdestoweniger, das Quecksilber und selbst das Cyan durch Brom oder Chlor zu ersetzen und so Körper darzustellen, die ihrer chemischen Natur und Zusammensetzung nach den Zusammenhang zwischen dem Knallquecksilber und den einfachsten Verbindungen dieses Typus erkennen lassen.“

Aus den theoretischen Betrachtungen, die Kekulé in den beiden Knallquecksilber-Abhandlungen anstellt, geht hervor, daß er gegenüber den Doppelersetzungstypen Gerhards einen kritischen Standpunkt einnimmt; sie genügen ihm nicht mehr. Tatsächlich ist vom Typus Sumpfgas bei Gerhardt nicht die Rede, wohl aber findet er sich unter den mechanischen Typen von Regnault und Dumas mit der Formel $C^4H^2H^6$ für Sumpfgas. Wie Kekulé die Valenztheorie entwickelt, zeigen seine beiden klassischen Abhandlungen: „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale“ und „Ueber die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“, die unmittelbar nacheinander betrachtet werden sollen, obgleich sie zeitlich durch drei Abhandlungen: die zweite Abhandlung „Ueber die Konstitution des Knallquecksilbers“, „Bildung der Glykolsäure aus Essigsäure“ und „Ueber Chloralid“ voneinander getrennt sind.

Ehe ich mich jedoch der Valenztheorie zuwende, will ich noch die Geschichte der Aufklärung der Konstitution der Knallsäure und der von Kekulé aus Knallquecksilber mit Brom erhaltenen von ihm als Dibromacetonitril aufgefaßten Verbindung besprechen.

Schon bei der Erzählung des Besuches von Liebig in Kekulé's Privatlaboratorium in Heidelberg und der Zerstörung des Knallsilbers mit Salzsäure — S. 76 — habe ich die Bedeutung der Bildung von Hydroxylamin bei dieser Reaktion hervorgehoben. A. Steiner²⁾, der gleichzeitig und unabhängig von Carstanjen und Ehrenberg³⁾ 1883 das Hydroxylaminchlorhydrat bei der Zersetzung des Knallqueck-

¹⁾ A. 103, 364 (1857).

²⁾ B. 16, 1484—1486; 2419—2420 (1883).

³⁾ J. pr. Ch. 28, 56 (1883).

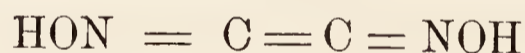


Abb. 32. Roland Scholl.

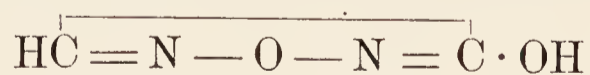


Abb. 33. John Ulric Nef.
 Das Original verdanke ich Prof. Ralph
 E. Oesper von Cincinnati, Ohio, U.S.A.
 und Prof. Stieglitz von Chicago, U.S.A.

silbers mit verdünnter Salzsäure aufgefunden hatte, schlug daraufhin für die Knallsäure die Diisonitrosoäthylenformel



vor. Für diese Formel schien auch die Bildung von Oxalsäure zu sprechen, die Steiner¹⁾ 1876 unter anderen Produkten der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Knallquecksilber aufgefunden hatte, eine Angabe, die Ed. Divers — Kekulé's Freund, seit beide bei Stenhouse Privatassistenten waren — und Kawakita²⁾ nicht bestätigen konnten. Sie zeigten ferner, daß aus Knallsilber mit verdünnter Salzsäure Hydroxylamin und Ameisensäure in äquivalenten Mengen entstehen. Divers³⁾ schlug daher 1885 für die Knallsäure die Formel



vor.

Der erste, der die Frage aufwarf, ob nicht die Knallsäure „dem einfachsten möglichen Oxim, dem Oxim des Kohlenoxydes, Carbonyloxim

¹⁾ B. 8, 1177 (1875).

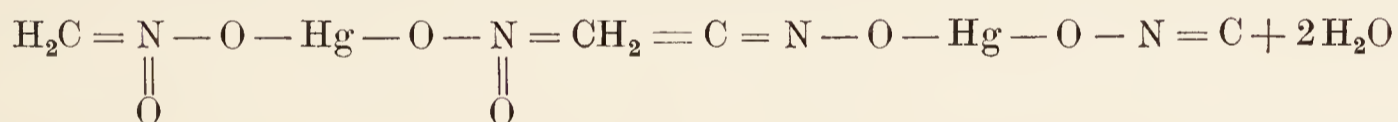
²⁾ Soc. 45, 75 (1884); 47, 69—77 (1885).

³⁾ Soc. 47, 77—79 (1885).

C = NOH“ „entsprechen könnte“, war 1890 Roland Scholl¹⁾, dem es unter anderem gelungen war, bei der Einwirkung von Acetylchlorid auf Knallquecksilber als Hauptprodukt die Acetylisocyan-säure, C = ON · COCH₃, herauszuarbeiten. Trotzdem glaubte Scholl damals noch, die polymere Steiner'sche Formel für die Knallsäure vorziehen zu müssen. Allein bald darauf bewies John Ulric Nef²⁾ 1894, gestützt auf neue Versuche, unwiderleglich die Richtigkeit der Carbonyloxim-formel für die Knallsäure; er zeigte u. a., daß das Knallquecksilber synthetisch aus dem Nitromethanquecksilber beim Erhitzen mit Wasser nach der Gleichung:

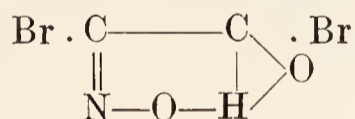


Abb. 34. Heinrich Wieland.



entsteht.

Die verworrenen Polymerisationsvorgänge der Knallsäure klärte dann Heinrich Wieland 1907—1909 auf; er bewies auch, daß in dem Einwirkungsprodukt von Brom auf Knallquecksilber, das Kekulé entdeckt und für Dibromnitroacetonitril hielt, *Dibromfuroxan*



vorliegt³⁾.

Diese Betrachtung abschließend, bemerke ich noch, daß bereits 1908 Wilhelm Steinkopf und Ludwig Bohrmann⁴⁾ das wahre Nitroacetonitril und daraus das wahre Dibrom-nitro-acetonitril, CBr₂ · NO₂ · CN dargestellt hatten.

¹⁾ B. 23, 3505—3519 (1890).

²⁾ A. 280, 263—342 (1894).

³⁾ B. 42, 4192—4199 (1909).

⁴⁾ B. 41, 1044—1052 (1908).

Ueber die Geschichte der Knallsäure gibt bis 1893 die Habilitationsschrift von Roland Scholl¹⁾ und bis 1909 eine von Heinrich Wieland verfaßte Monographie²⁾ Auskunft, die am Schlusse ein chronologisches „Verzeichnis der gesamten Knallsäureliteratur“ enthält.

Entstehung der Valenztheorie.

*Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale*³⁾.

Den Anstoß zu dieser theoretischen Abhandlung, in der Kekulé die Grundzüge der Valenztheorie — wie sie in der Folge genannt wurde — entwickelte, gaben die kurze Zeit vorher von H. Limpricht und v. Uslar⁴⁾ einer- und von O. Mendius⁵⁾ andererseits, ebenfalls einem Schüler Limprichts, über die Konstitution der sog. gepaarten Säuren und insbesondere der Sulfosäuren ausgesprochene Ansichten. Diese Ansichten, sagt Kekulé, veranlassen mich, „im Nachfolgenden einige Bruchstücke aus einer Betrachtungsweise der chemischen Verbindungen mitzutheilen, deren ich mich seit längerer Zeit bediene und die, wie mir scheint, von manchen Beziehungen der chemischen Verbindungen eine klarere Vorstellung giebt, als die seither gebräuchlichen es thun.“

„Ich halte es nicht für geeignet, hier in eine ausführliche Darlegung meiner Anschauungsweise einzugehen; gebe vielmehr nur das, was mit den von den genannten Chemikern angeregten Fragen in nächster Beziehung steht; wesentlich um zu zeigen, daß selbst diese complicirt zusammengesetzten (s. g. gepaarten) Verbindungen, für die man seither Separathypothesen für nöthig hielt, in derselben Weise aufgefaßt werden können, wie die übrigen, und daß eine und dieselbe Anschauungsweise auf *alle* chemische Verbindungen anwendbar ist.

„Um ausführliche historische Betrachtungen zu vermeiden, bemerke

¹⁾ „Entwicklungsgeschichte und kritisch-experimenteller Vergleich der Theorien über die Natur der sogenannten Knallsäure und ihre Derivate.“ 1893. München und Leipzig, Verlag von J. F. Lehmann.

²⁾ „Die Knallsäure.“ Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke. 1909.

³⁾ Ann. **104**, 129—150, datiert: Heidelberg, 15. August 1857 (Heft II, ausgegeben den 30. November 1857); Band II, 80.

⁴⁾ Ann. **102**, 239—259 (Heft II, ausgegeben den 26. Mai 1857).

⁵⁾ Ann. **103**, 39—80 (Heft I, ausgegeben den 23. Okt. 1857).

ich gleich von Anfang, daß das Nachfolgende zum größten Theil wenigstens nicht Anspruch auf Originalität macht; vielmehr nichts weiter sein soll, als eine weitere Ausführung der leitenden Ideen, die Williamson³⁾ gelegentlich mitgetheilt hat und die man wohl „die Theorie der mehratomigen Radicale“ nennen könnte. Ideen, die Odling¹⁾ in seiner Abhandlung über die Constitution der Säuren und Salze zuerst weiter ausführte; die, seit Gerhardt sie im IV. Band seines *Traité* zum Theil adoptirte (ohne sie jedoch, wie sich leicht zeigen läßt, streng im Sinne Williamson's aufzufassen), auch in deutschen Abhandlungen öfter wiederholt worden sind und deren Zweckmäßigkeit jetzt, nachdem sie zur Entdeckung einer großen Anzahl ausnehmend interessanter Verbindungen geführt haben, wohl nicht mehr bezweifelt werden kann.“

Kekulé besaß Sonderabdrücke der beiden Abhandlungen, auf die er hier verweist. In der Odling'schen sind eine Reihe von Stellen, die Kekulé besonders wichtig waren, von ihm angestrichen, einige sogar mit kurzen Bemerkungen versehen. Die Abhandlung von Williamson: „On the Constitution of Salts“ kannte Kekulé schon bei der Abfassung seiner in London im Stenhouse'schen Laboratorium entstandenen Arbeit: „Ueber eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren“, in der er, wie ich früher zeigte, schon mit allem Nachdruck für die Gerhardt'schen Formeln mit den Atomgewichten $C = 12$, $O = 16$, $S = 32$ eingetreten war. Um sich ein Urtheil bilden zu können, inwieweit Kekulé in seinen Darlegungen die Ansichten von Williamson und von Odling benutzt, und wie weit seine Verallgemeinerungen darüber hinausgehen, will ich das Wichtigste aus diesen beiden Abhandlungen hierher setzen, ehe ich auf Kekulé's Theorie eingehe.

Williamson ist der Ansicht, daß für alle die Fragen, die die chemische Constitution der Materie betreffen, die Erkenntnis der Constitution der der experimentellen Untersuchung leicht zugänglichen Salze besonders wichtig ist:

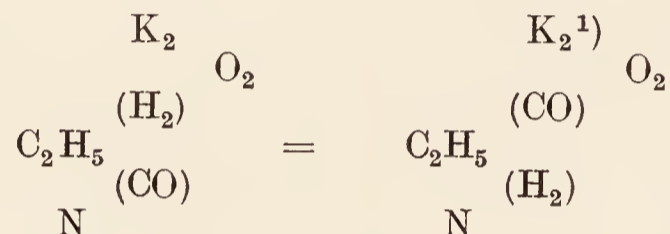
„Ueberall in der anorganischen Chemie und für die am besten bekannten Kohlenstoffverbindungen genügt ein einziger Typus, der des Wassers, zusammengesetzt aus 2 Atomen Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff: $\frac{H}{H}O$. In vielen Fällen muß man ein Multiplum dieser Formel ver-

1) On the Constitution of Salts: Chem. Gaz. 1851. Quart. J. ch. soc. 4, 350 bis 355 (1852).

2) On the Constitution of Acids and Salts: Quart. J. ch. soc. 7, 1—22 (1855).

wenden und wir werden uns überzeugen, wie man so den Unterschied zwischen ein- und zweibasischen Säuren darlegen kann.“

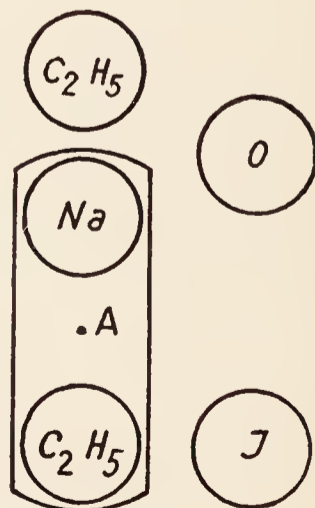
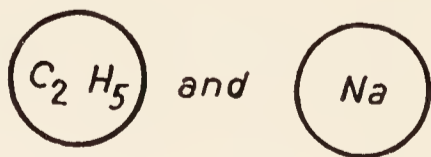
Als Beispiele wählt *Williamson* die Bildung von Kaliumkarbonat und Aethylamin aus Isocyansäureäther und Kaliumhydroxyd, die Bildung von Oxamid und Alkohol aus Oxalsäure-äthylester und Ammoniak, die Schwefelsäure und die Sulfate. Das erste der drei Beispiele ist so wichtig, daß ich es im englischen Text wiedergeben will: „It is well known, from *Wurtz*' elegant researches, that by acting upon this body by hydrate of potash, we obtain carbonate of potash and ethylamine; that is, in the place of carbonic oxide in the cyanate, we get hydrogen, and reciprocally with the hydrate. Now can this exchange be represented more simply than by stating the fact, that, in the following diagram, the hydrogen of the 2 atoms of hydrate of potash changes places with the carbonic oxide, of the cyanate? —



1 atom of carbonic oxide is here equivalent to 2 atoms of hydrogen, and by replacing them, *holds together the 2 atoms of hydrate* in which they were contained, thus necessarily forming a bibasic compound, $\text{K}_2^{(\text{CO})}\text{O}_2$, carbonate of potash.“

Die von *mir* durch kursiven Druck ausgezeichnete Stelle ist besonders bemerkenswert.

1) In einer in demselben Band, *Quart. J. ch. soc.* 4, 231 (1852) enthaltenen Abhandlung: „On Esterification“ veranschaulicht *Williamson* den Platzwechsel durch doppelten Austausch bei der Umsetzung von Natriumäthylat mit Jodäthyl folgendermaßen graphisch: „The reaction is easily understood by the following diagram, in which the atoms



are supposed to be capable of changing places by turning round upon the central point A.“

Odling, gleichalterig mit Kekulé, fünf Jahre jünger als sein Lehrer und Freund Williamson, mit ihm in ständigem wissenschaftlichem Verkehr, da sie beide in London akademische Lehrstellen inne hatten, erweiterte die Betrachtungen über den Geltungsbereich des Typus Wasser in der Abhandlung „On the Constitution of Acids and Salts,“¹⁾ die er mit folgenden, von mir übersetzten Sätzen einleitet:



Abb. 35. William Odling.

Ich verdanke dieses Bild meinem befreundeten Kollegen Prof. Marsh; es entstammt der Chemical Society in London.

„Der Zweck dieser Mitteilung ist, zu zeigen, wie alle Salze, ob sauer, neutral oder basisch, ob sie Metall-Protoxyde, -Bioxyde, -Sesquioxyde oder Trioxyde enthalten, ob sie einbasisch, zweibasisch oder dreibasisch sind, auf den Typus von einem oder mehreren Atomen Wasser zurückgeführt werden können, wenn man Wasser durch die Formel $\left. \begin{matrix} \text{H} \\ \text{H} \end{matrix} \right\} \text{O}$ darstellt.

„Durch die Untersuchungen der Herrn Williamson und Gerhardt ist schon gezeigt worden, daß die Aether, Alkohole und organischen Säuren auf diesen Typus nicht nur zurückgeführt werden können, sondern auf ihn zurückgeführt werden müssen. Von ihren Abhandlungen sind meine Ansichten ursprünglich angeregt worden, die man meistens als eine Weiterentwicklung der von ihnen von Zeit zu Zeit der Gesellschaft mitgeteilten Anschauungen betrachten mag. Immerhin glaube ich, daß die von mir den Phosphaten zugewiesenen Formeln ganz originell sind.

„Die Darstellung einbasischer Salze als Homologe von Wasser $\left(\begin{matrix} \text{N O}_2 \\ \text{K} \end{matrix} \right\} \text{O}$ (Kaliumnitrat) ist, wie ich glaube, nicht ungebräuchlich. Dr. Williamson hat diese Art auf die zweibasischen Salze übertragen; allein bei den

¹⁾ Vgl. Anm. 1) Seite 95.

von ihm gewählten Salzen hängt der zweibasische Charakter völlig von der zweibasischen Natur ihrer sauren Bestandteile ab, er hat dabei die in Folge der Natur ihrer Basen zweibasischen Salze vernachlässigt.“

Indem ich eine Betrachtung O d l i n g s über die wasserfreien Säuren G e r h a r d t s übergehe, wende ich mich zu seinen wichtigen Darlegungen über den Ersetzungs-, oder Vertretungs- oder Substitutionswert der Elemente, die er an W i l l i a m s o n s über das Zinn geäußerte Ansichten anknüpft, er sagt: „Das Atom Zinn hat gewöhnlich einen Ersetzungs-, oder Vertretungs- oder Substitutionswert (a replaceable, or representative, or substitution value) gleich dem von einem Atom Wasserstoff, wie man in den Formeln HCl und SnCl sieht; aber unter gewissen Umständen ist sein Aequivalent doppelt so groß und dann hat das Zinnatom bei Substitutionen einen Vertretungswert von zwei Atomen Wasserstoff, wie man aus den Formeln HCl_2 und SnCl_2 ersieht.

„Ebenso hat das Eisen zwei Ersetzungswerte; einen gleich 1 und einen gleich $1\frac{1}{2}$ Atomen Wasserstoff; Wismuth hat einen Vertretungswert gleich 3 Atomen Wasserstoff; Quecksilber und Kupfer besitzen zwei Vertretungswerte, und so fort. Um das in den folgenden Formeln klar auszudrücken, markiere ich die verschiedenen Substitutionswerte durch einen oder mehrere rechts oder links von dem Zeichen für das Element angebrachte Striche, wie es häufig in algebraischen Formeln geschieht.

H' , ein Atom Wasserstoff.

Sn' , ein Atom Zinn, wie es in den Zinnoxidulsalzen vorkommt ¹⁾.

Sn'' , dasselbe Atom Zinn mit demselben Atomgewicht, aber wie es in den Zinnoxidsalzen vorkommt.

Bi''' , ein Atom Wismuth in den Wismuthsalzen.

Fe' , ein Atom Eisen in den Eisenoxydulsalzen mit dem Ersetzungswert von einem Atom Wasserstoff ²⁾.

FeFe''' oder Fe''_2 , zwei Atome Eisen in den Eisenoxydverbindungen, denen zusammen ein Ersetzungswert von drei Atomen Wasserstoff zukommt.

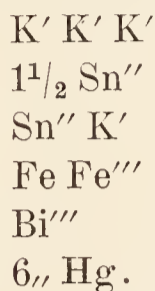
Hg' , ein Atom Quecksilber in den Mercurisalzen, das den Substitutionswert von einem Atom Wasserstoff besitzt.

„ Hg , ein Atom Quecksilber in den Mercurosalsalzen mit der Hälfte des Ersetzungswertes von einem Atom Wasserstoff.

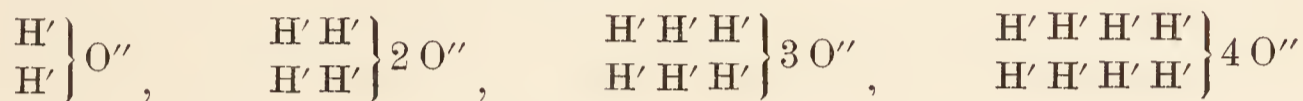
¹⁾ Das Atomgewicht Zinn: $\text{Sn} = 59$.

²⁾ Das Atomgewicht Eisen: $\text{Fe} = 28$.

„Daraus folgt, daß bei der Substitution von 1, 2, 3 Wasserstoffatomen die Zahl der eingeführten Atome beträchtlich voneinander abweichen kann, wenn nur der gesamte Exponentialwert unverändert bleibt, so werden 3 Atome H' H' H' völlig vertreten von



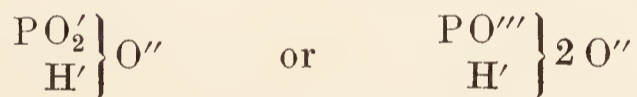
Dann gibt Odling für eine Reihe von Säuren, Säureanhydriden, neutralen, basischen und sauren Salzen, Oxyden Formeln, die sich von den Typen für 1, 2, 3, 4 „Atome Wasser“.



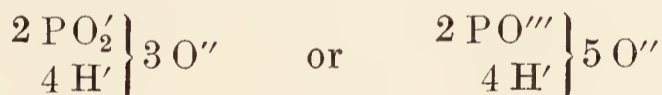
ableiten.

Besonderen Wert legt dabei Odling auf seine Formulierung der Sauerstoffsäuren des Phosphors. Er nimmt in den drei Phosphorsäuren das Radikal PO''' an. In einer Anmerkung teilt er mit, daß ihn Williams, nachdem er die Abhandlung gelesen, darauf aufmerksam gemacht habe, man könne die Formeln der Phosphorsäuren auch unter Annahme des Radicals PO₂' bilden. Er stellt seine Formeln den nach Williams's Vorschlag abgeleiteten gegenüber:

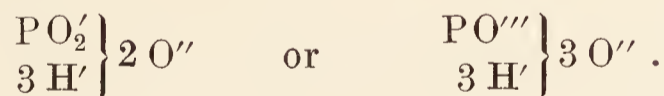
Metaphosphates:



Pyrophosphates:



Common phosphates:



Gegen Ende von Odling's Abhandlung fanden sich noch einige Betrachtungen, die Kekulé besonders beachtenswert schienen. Odling zeigt dort, wie man auch Substanzen wie Kochsalz, Salzsäure und ähnliche von dem Typus $\left. \begin{array}{l} H' \\ H' \end{array} \right\} O''$ ableiten kann:

„Wenn wir den Sauerstoff durch Chlor ersetzen, erhalten wir die Formel $\left. \begin{array}{l} H' \\ H' \end{array} \right\} Cl'$; allein, während das Symbol für Wasser gewissermaßen auf seine einfachste Form gebracht ist, ist das so erhaltene Symbol für

Salzsäure offenbar der Teilung in 2 Aequivalente $H' Cl'$ fähig, so daß in Wirklichkeit 2 Atome Salzsäure erforderlich sind, um ein Atom Wasser zu vertreten; der Grund ist der, daß im Wasser die teilbaren Aequivalente Wasserstoff durch den unteilbaren Sauerstoff zusammengehalten werden¹⁾. Andererseits können wir gewöhnliches Salz und ähnliche Körper als Analoga des doppelten Atoms Wasserstoff darstellen. Nimmt man an, daß im Wasser das Atom Sauerstoff durch Wasserstoff ersetzt ist, so erhält man die Formel $\left. \begin{matrix} H' \\ H' \end{matrix} \right\} H'$ genau analog $\left. \begin{matrix} H' \\ H' \end{matrix} \right\} Cl'$ und $\left. \begin{matrix} K' \\ K' \end{matrix} \right\} Cl'$; und wie jeder der letzteren Ausdrücke in 2 Aequivalente der Chloride, $H' Cl'$ und $K' Cl'$ zerfällt, so zerfällt der erstere Ausdruck in 2 Aequivalente „Hydride, $H'H'$ “, jeder weiteren Teilung widersetzen sich die antipolaren Beziehungen der Atome.“

Weiter führt Odling zugunsten seiner Anschauung folgendes aus:

„Als zwingenden Beweis für die Richtigkeit der binären Theorie der Salze pflegt man die zufriedenstellende Erklärung der wohlbekannten Tatsache anzuführen, daß bei der Bildung eines neutralen Salzes aus Säure und Basis stets so viele Atome Säure nötig sind, als die Basis Sauerstoffatome enthält. Faßt man aber die Salze als Substitutionsproducte auf und benutzt dabei die Exponentialbezeichnungen, so wird diese Tatsache besser als durch die binäre Theorie erklärt, sie wird dann ein allgemeines Gesetz veranschaulichen und als die notwendige Folge der bei der Bildung der Salze stattfindenden Substitution erscheinen“:²⁾

„In $\left. \begin{matrix} K' \\ K' \end{matrix} \right\} O$, hat K den Vertretungswert 1 und wird bei der Bildung des Salzes $\left. \begin{matrix} NO_2' \\ K' \end{matrix} \right\} O$ durch ein Atom NO_2 ersetzt. In $\left. \begin{matrix} Sn'' \\ Sn'' \end{matrix} \right\} O_2$, hat Sn den Vertretungswert 2, daher wird ein Atom bei der Bildung des Salzes $\left. \begin{matrix} 2 NO_2' \\ Sn'' \end{matrix} \right\} O_2$ durch 2 Atome NO_2' ersetzt. In $\left. \begin{matrix} Bi''' \\ Bi''' \end{matrix} \right\} O_3$ hat Bi den Vertretungswert 3 und wird daher bei der Bildung des Salzes $\left. \begin{matrix} 3 NO_2' \\ Bi''' \end{matrix} \right\} O_3$ durch 3 Atome NO_2' ersetzt.“

Schließlich weist Odling auf den bemerkenswerten Unterschied seiner Betrachtungsweise, die in völliger Uebereinstimmung mit der Atomtheorie stehe, mit der von Gerhardt hin:

„Wenn man den Unterschied zwischen dem Atom eines Körpers und

¹⁾ Von mir durch kursiven Druck hervorgehoben. (A.)

²⁾ Bei den folgenden Formeln läßt Odling die Striche bei dem O weg und setzt die Zahlen hinter O.

seinem Aequivalent als Vertretungswert für das Auge bemerkbar macht“ (durch Striche) „so gewinnen wir eine klare Vorstellung dieser Bezeichnungen. Das Atom Wismuth ist durch drei Striche gekennzeichnet, Bi''' , um dadurch anzuzeigen, daß das Atom Wismuth ersetzt oder äquivalent ist drei Atomen Wasserstoff, u. s. w. G e r h a r d t dagegen schreibt $\left. \begin{array}{l} \text{Bi} \\ \text{Cl} \end{array} \right\}$ wobei er Bi als $\frac{1}{3}$ Bi ansieht.“

Nachdem ich das Hauptsächlichste aus diesen beiden Abhandlungen von W i l l i a m s o n und von O d l i n g mitgeteilt habe, gehe ich unter Beiseitelassung von Kekulé's Kritik der Formel der Sulfobenzoësäure von L i m p r i c h t und v. U s l a r , sowie von M e n d i u s zur Erörterung der vier Abschnitte über, in die er seine Abhandlung eingeteilt hat.

„I. Idee der Typen¹⁾.“

Kekulé beginnt diesen Abschnitt mit dem Satz:

„Die Molecüle der chemischen Verbindungen bestehen aus einer Aneinanderlagerung von Atomen.“ So kann man den letzten Satz der Atomtheorie Daltons ausdrücken, an den sich die nunmehr folgenden Sätze logisch anreihen, durch die Kekulé die Valenztheorie entwickelt. Scharf werden die Begriffe: Molecül, Atom, Aequivalent, Radical unterschieden, die uns in ihrer heutigen Bedeutung entgegentreten.

„Die Zahl der mit Einem Atom (eines Elementes, oder wenn man bei zusammengesetzteren Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radicales) verbundenen Atome anderer Elemente (oder Radicale) ist abhängig von der Basicität oder Verwandtschaftsgröße der Bestandtheile.“

„Die Elemente zerfallen in der Beziehung in drei Hauptgruppen:

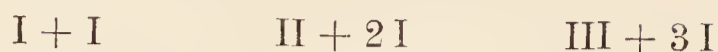
- 1) Einbasische oder einatomige (I), z. B. H, Cl, Br, K;
- 2) zweibasische oder zweiatomige (II), „ „ O, S;
- 3) dreibasische oder dreiatomige (III), „ „ N, P, As²⁾.“

„¹⁾ In den folgenden Entwicklungen bediene ich mich der G e r h a r d t 'schen Atomgewichte und der von W i l l i a m s o n für dieselben vorgeschlagenen Zeichen: H = 1; O = 16; C = 12; N = 14 u. s. w.“; Band II, 82 Anm. ²⁾.

„²⁾ Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig; d. h. 1 Atom Kohlenstoff C = 12 ist äquivalent 4 At. H.“

„Die einfachste Verbindung des C mit einem Element der ersten Gruppe, mit H oder Cl z. B., ist daher CH₄ und CCl₄.“

„Daraus ergeben sich die drei Haupttypen:



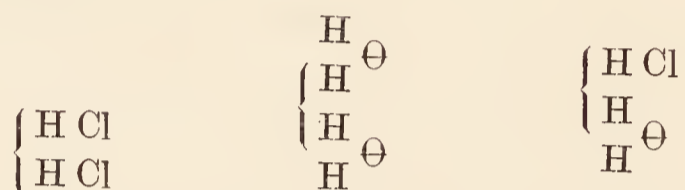
oder in einfachen Repräsentanten:



„Aus diesen *Haupttypen* entstehen die *Nebentypen* durch einfache Vertretung Eines Atoms durch Ein ihm äquivalentes anderes Atom, z. B.:



„Durch Vereinigung mehrerer Molecüle der Typen, die entweder gleichartig oder verschieden sein können, entstehen die *multiplen* und die *gemischten Typen*, z. B.:



„Eine *Vereinigung von mehreren Molecülen* der Typen kann nur dann stattfinden, wenn durch Eintritt eines *mehratomigen Radicals* an die Stelle von 2 oder 3 Atomen H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet.

„Das Wasser selbst kann z. B. betrachtet werden als 2 Molecüle Wasserstoff, in welchen 2 Atome Wasserstoff vertreten sind durch 1 Atom Sauerstoff u. s. w. Außer der schematischen Uebersichtlichkeit einer solchen Darstellungsweise, sind für einzelne Fälle, für die zweibasische Natur des Θ und des S namentlich, experimentelle Argumente bekannt¹⁾.

Ein *Einatomiges Radical* kann also nie zwei Molecüle der Typen zusammenhalten²⁾.

„¹⁾ Vgl. K e k u l é s Thiace Säure, diese Annalen 90, 309 (Juli 1854); F r a n k l a n d s Zinkäthyl, diese Annalen 95, 28 (Juli 1855).“

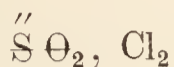
„²⁾ Eine rationelle Formel ähnlich der, die G e r h a r d t für das Glycerin gebraucht (Traité IV. 629):



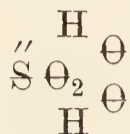
ist nach der Theorie der mehratomigen Radicale unzulässig.“ Es muß statt $\left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} \Theta_2$ heißen $\left. \begin{array}{l} H \\ H \end{array} \right\} \Theta$, auch hat G e r h a r d t die Atomzeichen C und O nicht durchstrichen.
(A.)

„Ein *zweiatomiges* Radical kann *zwei* Molecüle der Typen vereinigen, z. B.:

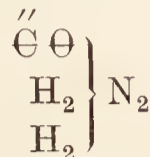
Chlorschwefelsäure



Schwefelsäure-
hydrat

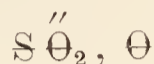


Carbamid
(Harnstoff)

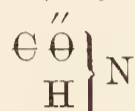


kann aber auch *zwei* H in *einem* Molecül des Typus ersetzen, z. B.:

Schwefelsäureanhydrid

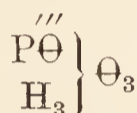


Carbimid, Cyansäure

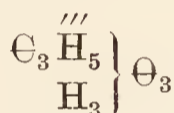


„Ein *dreiatomiges* Radical vereinigt ebenso drei Molecüle der Typen, z. B.:

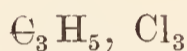
Phosphorsäure
(nach O d l i n g)



Glycerin
(nach W u r t z)

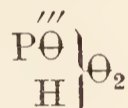


Trichlorhydrin



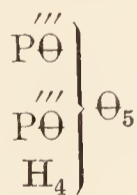
kann aber auch 3 Atome H in 2 Molecülen $H_2\Theta$ z. B. ersetzen:

Metaphosphorsäure
(nach O d l i n g)

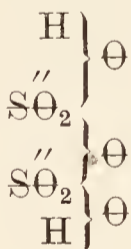


„Ein mehratomiges Radical kann, indem es *öfter* in die Atomgruppe eintritt, eine *größere* Anzahl von Molecülen der Typen vereinigen, z. B.:

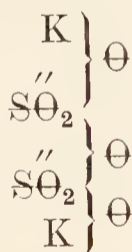
Pyrophosphorsäure
(nach O d l i n g)



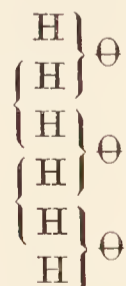
Nordhäuser
Vitriolöl



Jacquelain's¹⁾
Kalisalz

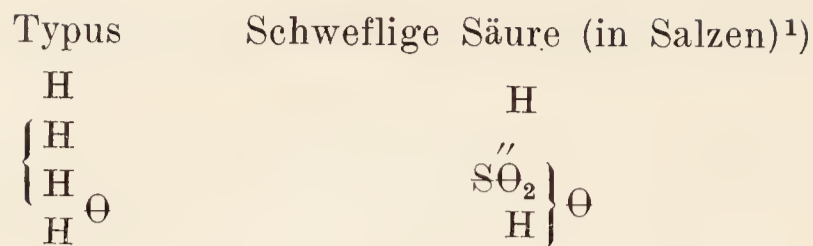


Typus

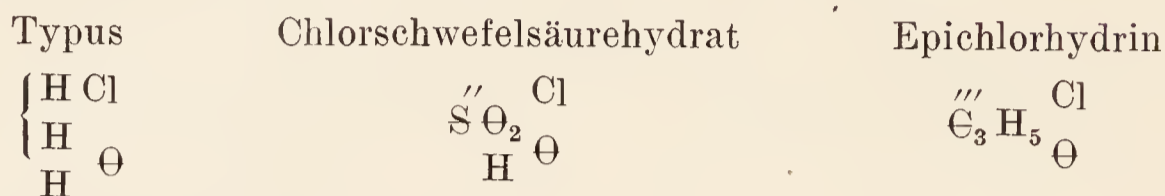


„Gerade so wie zwei oder mehr Molecüle desselben Typus durch mehratomige Radicale zusammengehalten werden (multiple Typen), so können auch mehrere Molecüle verschiedener Typen vereinigt werden (gemischte Typen), z. B.:

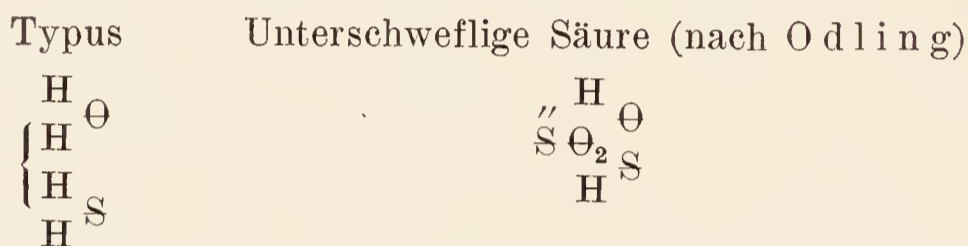
¹⁾ A. 32, 232 (1839). (A.)



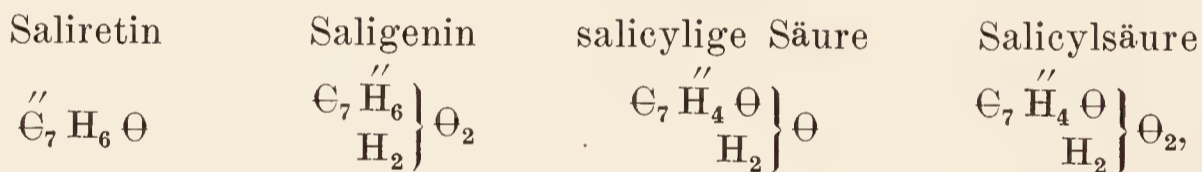
Demselben Typus (oder dem Nebentypus $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$) gehört das Chlorschwefelsäurehydrat und das Epichlorhydrin an.



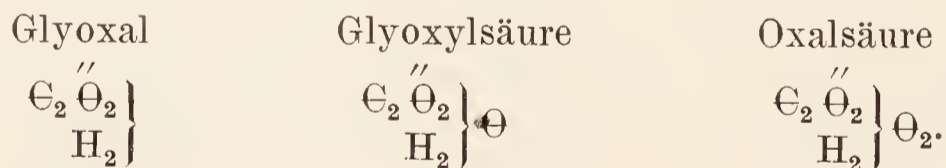
„In ähnlicher Weise gehören gemischten Typen an:



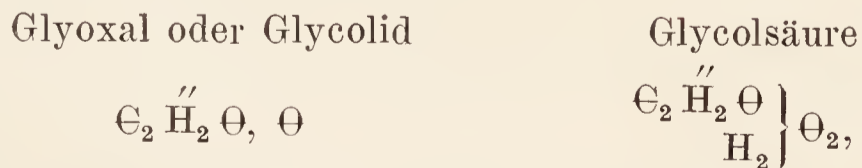
„¹⁾ Die schweflige Säure steht also zur Schwefelsäure in ähnlicher Beziehung, wie der Aldehyd zum Alkohol, sie ist gewissermaßen ein Halbaldehyd der Schwefelsäure. Aehnlich ist die Beziehung von salicyliger Säure zu Salicylsäure:



während das Saligenin der zugehörige Alkohol und das Saliretin der Aether, also das Anhydrid desselben zweiatomigen Radicals ist. In derselben Beziehung steht (wenn die neuerdings von Debus, diese Annalen **102**, 20) gegebene Formel die richtige ist) die Glyoxylsäure zur Oxalsäure:



Das Glyoxal, nach der Auffassung Hydrür des zweiatomigen Radicals Oxalyl, könnte auch Anhydrid des Radicals $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$ sein, dessen Hydrat die Glycolsäure ist (Wurtz, diese Annalen **103**, 366):



wenn nicht vielleicht das Glycolid dieses Anhydrid ist.“

und

Typus	Sulfaminsäure	Carbaminsäure	Oxaminsäure
$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ $\left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ $\overset{\text{S}}{\text{S}} \Theta_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ $\overset{\text{C}}{\text{C}} \Theta \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$ $\overset{\text{O}}{\text{O}} \Theta_2 \left\{ \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$

„Die gegebenen Beispiele mögen genügen, um die Idee der Vereinigung mehrerer Molecüle durch mehratomige Radicale zu veranschaulichen.“

Nach Bemerkungen über die Ableitung von Formeln stickstoffhaltiger Verbindungen des Radikals Carbonyl und über Anhydridbildung zwei-basischer Säuren geht Kekulé zur Formulierung gepaarter Verbindungen über.

„II. Gepaarte Verbindungen.“¹⁾

„Mit dem Namen „gepaarte Verbindungen“ hat man stets complicirter zusammengesetzte, durch gewisse Eigenthümlichkeiten im Verhalten ausgezeichnete Körper bezeichnet; für welche, fehlender Analogien wegen, keine mit den herrschenden Ansichten zusammenhängende rationelle Formeln gegeben werden konnten; zu deren Darstellung man also zu Separathypothesen seine Zuflucht nahm.

„Auf Wiederholung und Kritik der natürlicherweise schwankenden Ansichten über solche Verbindungen einzugehen scheint deshalb unnöthig; wir constatiren vielmehr einfach die Thatsache: Die s. g. gepaarten Verbindungen sind nicht anders zusammengesetzt, wie die übrigen chemischen Verbindungen; sie können in derselben Weise auf Typen bezogen werden, in welchen H vertreten ist durch Radicale; sie folgen in Bezug auf Bildung und Sättigungsvermögen denselben Gesetzen, die für alle chemische Verbindungen gültig sind. (Wie dieß besonders von B e k e t o f f²⁾ hervorgehoben worden ist.)

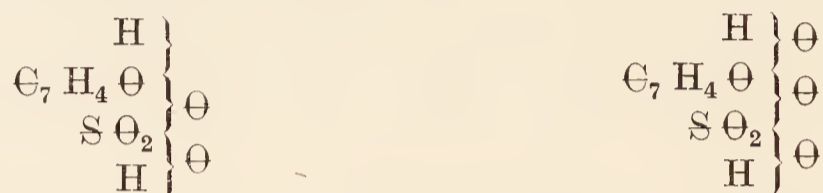
Das wird an 30 Beispielen erläutert, wobei Kekulé stets die multiplen oder die gemischten Typen neben die Formeln der davon abgeleiteten Substanzen stellt. Ich setze nur folgende Formeln hierher:

¹⁾ Band II, 87.

²⁾ „B e k e t o f f“, Petersb. Acad. Bullet. XII, 369.“ — J. pr. Ch. 62, 422 (1854). (A.)

Typus	Sulfobenzolsäure	Typus	Sulfobenzoësäure	Typus	Sulfosalicylsäure
H	C_6H_5	H	C_7H_4O	H_2O	C_7H_4O
$\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \end{array} \right\} O$	$\left\{ \begin{array}{l} S O_2 \\ H \end{array} \right\} O$	$\left\{ \begin{array}{l} H \\ H \\ H \\ H \\ H \end{array} \right\} O$	$\left\{ \begin{array}{l} S O_2 \\ H_2 \end{array} \right\} O$	H_2O	$\left\{ \begin{array}{l} S O_2 \\ H_2 \end{array} \right\} O$

Diese Formeln sind nicht alle ganz klar. Störend sind bei diesen Formeln der Sulfobenzoësäure und der Sulfosalicylsäure die am unteren Ende stehenden Wasserstoffatome. Stellt man das eine Wasserstoffatom oben an die Formel, so wird der Zusammenhalt der Radikale durch den Sauerstoff besser veranschaulicht:



Kekulé selbst erkennt, daß „die Gruppe C_7H_4O (OS_2), obgleich offenbar aus *zwei* Radikalen bestehend, bei der Reaktion“ (von PCl_5 auf Sulfobenzoësäure) „als Ein (s. g. gepaartes) Radical erscheint“. Nimmt man dies an, so genügt für die Ableitung der Formel der Sulfobenzoësäure der multiple Typus $2H_2O$. Auch die Ableitung der Sulfosalicylsäure von dem multiplen Typus $3H_2O$ stößt auf Schwierigkeiten, weil das Wasserstoffatom des Phenolhydroxyls im Radical steckt. Man war mit den multiplen und den gemischten Typenformeln zwar auf dem Wege zur Strukturformel, aber noch nicht ganz am Ziel, das in der nächsten Abhandlung Kekulé erreicht wird.

Kekulé sagt von diesen Formeln: „Wir geben gerne zu, daß solche Formeln auf den ersten Blick etwas complicirt erscheinen und daß sie namentlich ungebührlich viel Raum in Anspruch nehmen, aber man wird andererseits zugeben müssen, daß sie besser als die gewöhnlich gebrauchten die Beziehungen der Körper ausdrücken, die durch sie dargestellt werden sollen.“

„III. Begriff von Radical.“¹⁾

„Nach unserer Ansicht sind Radicale nichts weiter als die bei einer bestimmten Zersetzung gerade unangegriffen bleibenden Reste. In ein und derselben Substanz kann also, je nachdem ein größerer oder geringerer Theil der Atomgruppe angegriffen wird, ein kleineres oder größeres Radical angenommen werden.“

¹⁾ Band II, 91.

Das ist die Definition des Radikalbegriffes, die wir seit dieser Zeit angenommen haben, und die Odling schon einige Jahre früher, 1855, ausgesprochen hatte, wie ich später darlegen werde.

Kekulé erläutert seine Auffassung an einigen Beispielen und behandelt im letzten Abschnitt dieser Abhandlung die

„IV. Basicität der Radicale.“

„Die Natur und besonders die Basicität der in bestimmten Reactionen unzersetzt bleibenden Reste (Radicale) ist wesentlich bedingt durch die Anzahl der in der angewandten Verbindung neben dem Radical enthaltenen, in chemischen Eigenschaften stark differirenden Atome.

„Da nämlich diese in chemischer Natur contrastirenden Atome die Hauptursache der Zersetzung sind, so wird eine Substanz als Verbindung eines *einatomigen* Radicals erscheinen, wenn sie *ein* Atom eines Elementes enthält, das in seiner chemischen Natur mit dem Rest contrastirt.

„Eben so wird eine Substanz, welche zwei solcher Atome (Cl z. B.) enthält, als Verbindung eines *zweiatomigen* Radicals erscheinen; und eine Zersetzung, die sie mit anderen Körpern erleidet, kann dann aufgefaßt werden als doppelter Austausch, bei welchem das *zweiatomige* Radical an die Stelle von zwei Atomen (H z. B.) getreten ist.

Zur Erläuterung dieser Anschauung wählt Kekulé das Sumpfgas.

„Die einfachste Wasserstoffverbindung des (vieratomigen) Kohlenstoffs, das Sumpfgas, CH_4 z. B., verhält sich selbst weder wie ein Radical, noch wie die Verbindung eines Radicals. Die Betrachtung des Sumpfgases als Methylwasserstoff ist nur schematisch; man kennt keine Reaction, durch welche aus Sumpfgas eine Methylverbindung erzeugt wird.“

Ich schalte hier ein, daß kurze Zeit darauf Marcellin Berthelot¹⁾ aus Sumpfgas durch Einwirkung von Chlor das Chlormethyl erhielt und daraus Holzgeist synthetisch gewann.

„Wenn 1 Atom Kohlenstoff = C statt mit 4 At. H, mit 3 At. H und 1 At. Cl verbunden ist, und wenn das Chlor sich an einer angreifbaren Stelle befindet, so verhält sich die Verbindung wie das Chlorid eines *einatomigen* Radicals (Methyl).

„In derselben Weise erscheint das Chloroform CHCl_3 bei geeigneten Reactionen als Chlorid des dreiatomigen Radicals CH (Formyl).

¹⁾ A. ch. [3] 52, 97 (1858).

„Ebenso ist C_2H_5 einbasisch, C_2H_4 zweibasisch und C_2H_3 dreibasisch.

„Durch Verlust von H entsteht also aus einem einatomigen Radical ein zweiatomiges, durch Verlust von 2H ein dreiatomiges; und umgekehrt kann jeder Kohlenwasserstoff (freilich nur schematisch) betrachtet werden als Hydrür eines wasserstoffärmeren Radicals: das (zweiatomige) Elayl z. B. als Hydrür des dreiatomigen C_2H_3 , das einatomige Aethyl als Hydrür des zweiatomigen Elayls u. s. w.“

Wie man sieht, blieb dabei die Frage zu beantworten: Warum ist Aethyl C_2H_5 einatomig? die Kekulé in seiner nächsten theoretischen Abhandlung beantwortet, in der er die chemische Natur des Kohlenstoffs erörtert und die Bindungsweise der Kohlenstoffatome untereinander darlegt.

In seinen obigen Ausführungen über Radikale tritt der Gegensatz Kekulé's zu seinen deutschen Fachgenossen klar hervor, die das Methyl als solches im Sumpfgas annehmen.

Die darauf folgenden Betrachtungen Kekulé's zeigen, „daß einatomige Radicale durch Eintritt von Cl (oder chlorähnlichen Elementen oder Atomgruppen) in zweiatomige und resp. dreiatomige übergehen können“. Er erinnert an die Bildung von Glycerin aus Propylen nach Wurtz¹⁾. Ferner weist er auf die Uebergänge einatomiger Radikale in mehratomige durch Einführung der Nitrogruppe hin, auf Dinitrobenzol und sein Reduktionsprodukt Semibenzidam²⁾.

Kekulé schließt diese gedankenreiche Abhandlung mit folgender Betrachtung:

„Ich bin nun weit davon entfernt, behaupten zu wollen, daß die hier gegebene Anschauungsweise vor der gewöhnlichen in allen Fällen den Vorzug verdient; bin vielmehr der Ansicht, daß beide Betrachtungsweisen gleich gerechtfertigt sind, und daß man je nach den Metamorphosen, die man ausdrücken, und je nach den Analogien, die man hervorheben will, bald der einen, bald der andern den Vorzug geben soll. In welcher Weise man tatsächlich Analogien in Formeln ausdrückt, ist schließlich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist es, daß man nicht Gegensätze da zu sehen vermeint, wo Analogien stattfinden, und deshalb

¹⁾ A. 102, 339 (1857); C. r. 44, 780 (1857).

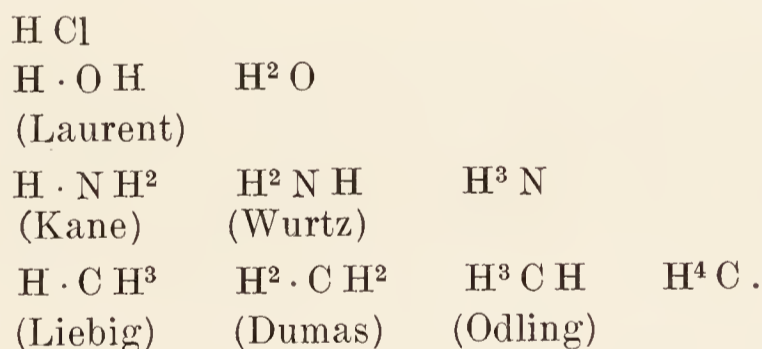
²⁾ A. 52, 362 (1844): Zinin nannte Semibenzidam das von ihm durch langanhaltende Behandlung von gewöhnlichem (m-) Dinitrobenzol mit Schwefelammonium in nicht völlig reinem Zustand erhaltene m-Phenylendiamin.

halte ich es für unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschließlich die eine, für andere ausschließlich die andere Darstellungsweise zu gebrauchen, und so offenbare Analogien in verschiedener Weise auszudrücken.

Heidelberg, 15. August 1857.“

Ehe ich mich der bedeutendsten theoretischen Abhandlung Kekulé's, in der er die Annahme von der Verkettung der Kohlenstoffatome begründet, zuwende, müssen noch zwei Abhandlungen Odling's besprochen werden. Die erste „*On the Constitution of Hydrocarbons*“¹⁾ hat Kekulé nicht gekannt, da sie in keiner leicht zugänglichen englischen Zeitschrift erschienen ist. Denn Odling trug sie in der Royal Institution of Great Britain am 16. März 1855 vor und veröffentlichte sie in den Berichten dieser Gesellschaft; in einer deutschen Zeitschrift ist darüber nichts zu finden. Ich fand den Vortrag erwähnt in dem ausgezeichneten Nachruf auf Odling von James E. Marsh²⁾, der die Güte hatte, mir auf meine Bitte eine Photographie der Abhandlung zu schicken, die als Anlage 7 zu diesem Buche abgedruckt ist.

Odling zeigt darin, daß unter Annahme von Gerhardt's Atomgewichten von verschiedenen Forschern für ein und dieselbe einfache Verbindung verschiedene Formeln verwendet worden sind, in denen gewisse theoretische Ansichten zum Ausdruck kommen. Ich entnehme der Schrift folgende Zusammenstellung, die den Typus Sumpfgas enthält:



Odling erörtert die Berechtigung eines jeden dieser Formelausdrücke und überträgt diese Betrachtung auf das Aethylen und das Benzol. Er zeigt, daß die Annahme bestimmter Radikale unnötig ist. Er schließt seine Abhandlung mit folgendem Satze:

„In den drei am besten bekannten Kohlenwasserstoffen: Kohlengas, ölbildendes Gas und Benzol, die man wie manche anderen Körper so auf-

¹⁾ Royal Institution of Great Britain, Vol. II, 63—66 (1855).

²⁾ Transactions of the Chemical Society, **119**, 553 (1921).

faßt, als ob sie zusammengesetzte Radicale enthielten, ist die Annahme selbständig existirender zusammengesetzter Radikale nicht nur unnötig sondern unvernünftig. Die besondere Anordnung von Atomen, die wir als zusammengesetzte Radicale bezeichnen, führt kein von den anderen Körpern, in die man sie einführt, getrenntes Dasein.“

Zwei Jahre vor Kekulé's Abhandlung „*Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie mehratomiger Radicale*“ entwickelte also Odling ganz ähnliche Betrachtungen, die ihn zur Annahme des Typus Sumpfgas als Fortsetzung der Gerhardt'schen Typen hinleiten und zu einer ähnlichen Auffassung der Radikale.

Nachdem dann Odling die Abhandlung Kekulé's kennen gelernt hatte, spricht er seine Ansichten in einem Aufsatz „*Remarks on the Doctrine of Equivalents*“¹⁾ von neuem aus und wiederholt einen Teil der Betrachtungen „*On the constitution of Hydrocarbones*“. Einen Sonderabdruck seiner „*Remarks*“ sandte er mit einer freundlichen Widmung Kekulé, der eine Stelle darin, als für ihn besonders beachtlich, anstrich.

Ich hebe im nachfolgenden einige der wichtigsten Stellen der „*Remarks*“ hervor.

„Das Wort Aequivalent hat ursprünglich Wollaston angewendet, als Ersatz für Dalton's Wort Atom. Wollaston's Aequivalentbegriff scheint hauptsächlich von Erscheinungen abgeleitet worden zu sein, die man damals als chemische Verbindung ansah, besonders von der Neutralisation.“

Er geht dann über zu dem Begriff, den Gerhardt und Laurent mit dem Ausdruck Aequivalent verbanden, die zuerst klar zwischen dem Atomgewicht eines Elementes und seinem Aequivalentwert unterschieden. Odling führt dann zahlreiche Beispiele an, bei denen er das Verhältnis der Aequivalenz von Elementen zu ihrem Atomgewicht und die Basicität der Radikale erörtert. Er sagt dann:

„Die Idee mehr-äquivalenter oder mehr-atomiger Radikale hat, wie ich glaube, zuerst Williamson in seiner Abhandlung „*On the constitution of Salts*“ ausgesprochen. Einige Zeit später fand er an mir einen Schüler, der in den Jahren 1854 und 1855 diesen Begriff ausdehnte, ihn durch mannigfache Formeln erläuterte und die Aequivalent-Bezeichnung durch Anwendung von Strichen schärfer zum Ausdruck brachte.“

¹⁾ Philosophical Magazine. July 1858.

Diese Stelle hat Kekulé angestrichen und sowohl den auf Williamson als den die Aequivalent-Bezeichnung betreffenden Passus unterstrichen.

Odling fährt dann fort:

„Ungefähr um dieselbe Zeit begann Gerhardt mehr-äquivalente Radikale anzuwenden, die er in dem letzten Teil seines „Traité de Chimie Organique“ in weiterem Umfang gebraucht, um die Konstitution von Körpern auszudrücken, die aus den Typen Chlorid, Oxyd und Amid gebildet sind. Kekulé stellte die Formel des Coniins mit einem bi-äquivalenten Radical dar und andere Chemiker folgten ihm auf diesem Weg.“

Odling führt dann eine Reihe von Formeln an, in denen Williamson und er ihre Ansichten über mehr-äquivalente Radikale zum Ausdruck brachten. Hierauf geht Odling auf seine in der Abhandlung „*On the Constitution of Hydrocarbons*“¹⁾ geäußerten Ansichten über:

„Auf einen Punkt von hervorragender Bedeutung für die Lehre der viel-äquivalenten Radikale habe ich, wie ich glaube als der erste, drei Jahre früher die Aufmerksamkeit gelenkt. Ich bestritt, daß gewisse chemische Verbindungen, insonderheit die Kohlenwasserstoffe, vorgebildete, darin für sich existierende Radikale enthalten, und behauptete, daß man in ihnen so viele Radikale annehmen könne, als in ihnen Wasserstoffatome vorkommen, so zwar, daß bei der Wegnahme von einem Atom Wasserstoff ein einbasisches Radical, von zwei Atomen Wasserstoff ein zweibasisches Radical, von drei Atomen Wasserstoff ein dreibasisches Radical zurückbleibt. Ich zeigte, daß das Sumpfgas, das einbasische Radical Methyl, das zweibasische Radical Methylen, das dreibasische Radical Formyl und ein vierbasisches Radical den Kohlenstoff enthält.“

Diese Betrachtung dehnt Odling auf das Benzol aus und gibt dann Tabellen, wie in seiner Abhandlung „*On the Constitution of Hydrocarbons*“, von denen ich die erste folgen lasse, die sich von der weiter oben mitgetheilten dadurch unterscheidet, daß unter den Formeln der Radikale ihre Namen stehen.

„Muriatic acid	H Cl			
Water	H · O H	H ² O		
	(Eurhyzene)			
Ammoniak	H · N H ²	H ² · N H	H ³ N	
	(Amidogene)	(Imidogen)		
Marsh-gas	H · C H ³	H ² · C H ²	H ³ C H	H ₄ C “
	(Methyle)	(Methylene)	(Formyle)	

¹⁾ Journal of the Royal Institution 1855, Seite 63; vgl. Anlage 7.

„Ich legte und lege den zusammengesetzten Radikalen seien sie einatomig oder mehratomig keine irgendwie große Wichtigkeit bei, wenn es sich darum handelt, die wirkliche Konstitution der Körper darzustellen; ich halte sie aber insofern für nützlich, als sie Mittel bieten, um die Beziehungen der Substanzen zueinander und ihre Bildungsweisen auszudrücken.“

Damit hat Odling den Uebergang zu Kekulé's Abhandlung gefunden, der sich über die Radikale ganz ähnlich geäußert hatte; er fährt fort:

„Kekulé hat kürzlich eine Abhandlung veröffentlicht, in der diese Ansichten bestimmter und mit einer bisher nicht möglichen Fülle von Beispielen auseinandergesetzt werden. Er hat gezeigt, wie durch Verlust von Wasserstoff die Basicität des Radikals wächst und wie Verbindungen, die mehrwertige Radikale enthalten, sinngemäß durch verschiedene Formeln dargestellt werden können. So kann Semibenzidin“ — Diamidobenzol — „z. B. als Diammoniak aufgefaßt werden, in dem zwei Atome Wasserstoff durch das biäquivalente Radikal (C^6H^4)“ oder als Benzol, in dem zwei Wasserstoffatome durch zwei Amidogene ersetzt sind u. s. w.¹⁾.

Wenn Odling auch vor Kekulé den Typus Sumpfgas den anderen Typen Gerhards hinzugefügt und vor ihm die Sonderexistenz der Radikale in den Verbindungen bestritten hatte, so sind doch erst von Kekulé die Grundzüge der Basicitätstheorie — später Wertigkeits- oder Valenztheorie genannt — entwickelt worden, die ihn in seiner nächsten Abhandlung zur Abkehr von der Typentheorie führte.

Seine Betrachtungen über die gepaarten Verbindungen und die Radikale hatte Kekulé eingeleitet durch eine Kritik der Abhandlung von H. Limpricht und L. v. Uslar „Ueber die Sulfobenzoesäure“²⁾ und von O. Mendius „Ueber gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfo-salicylsäure“³⁾. Auf diesen Angriff entgegnete Limpricht sofort in einer Mitteilung: „*Einige Bemerkungen zu der von A. Kekulé veröffentlichten Abhandlung „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale“*“⁴⁾. Limpricht schließt seine Ausführungen mit folgenden Sätzen:

„Kekulé's Anschauungsweise, wenn sie auch in sehr nahem Zusam-

¹⁾ A. 104, 129 (1857).

²⁾ A. 102, 239 (1857).

³⁾ A. 103, 39 (1857).

⁴⁾ A. 105, 177 (1858).

menhang mit der von den meisten Chemikern adoptirten steht, zeigt viele Verbindungen von einem neuen Gesichtspunkte und wird ohne Zweifel für die Chemie fruchtbringend sein. Ich bin daher weit entfernt, diese Anschauungsweise verwerfen zu wollen; nur bezüglich der Art und Weise, wie er sie veröffentlichte — sofern K e k u l é in seiner Abhandlung die von M e n d i u s, v. U s l a r und mir ausgesprochenen Ansichten über die Sulfosäuren und gepaarten Säuren höchst unvollständig wiedergibt, wo es sich doch darum handelt, in wiefern die seinigen zur Erklärung der Konstitution dieser Gruppe von Körpern vorzüglicher seien —, glaube ich, mich aussprechen zu müssen.“

Kekulé's Antwort ließ nicht lange auf sich warten, er gab sie in seiner berühmtesten Abhandlung:

„Ueber die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“¹⁾,

die er wiederum mit einer Kritik der Ansichten L i m p r i c h t s einleitet. Wenn wir auch nicht mehr nötig haben, diesen Gegensätzen im einzelnen nachzugehen, so sei doch auf die durch das s. g. *Basicitätsgesetz* S t r e c k e r s²⁾ veranlaßte Anmerkung hingewiesen, in der Kekulé das Schwankende des Begriffs Säure und die Schwierigkeit, diesen Begriff abzugrenzen, darlegt. Dann aber setzt Kekulé in unwiderleglicher Weise den Vorzug der G e r h a r d t s c h e n typischen Schreibweise vor der von L i m p r i c h t angenommenen auseinander:

„Ich halte es für geeignet, bei der Gelegenheit darauf aufmerksam zu machen, daß der Schreibweise der Formeln nach, seitdem die typische Schreibweise sich eingebürgert hat, eine größere Uebereinstimmung der Ansichten stattzufinden scheint, als dieß wirklich der Fall ist; indem

¹⁾ A. 106, 129—159, datiert vom 16. März 1858 (Heft II ausgegeben den 19. 5. 1858); Band II, 97. L a d e n b u r g gab diese Abhandlung mit Erläuterungen in Nr. 145 von O s t w a l d s Klassikern der exakten Naturwissenschaften heraus.

²⁾ Nr. 145 von O s t w a l d s Klassikern wirft L a d e n b u r g Anm. 2 — Seite 88 — Kekulé einen Irrtum vor, wenn er das Basicitätsgesetz S t r e c k e r zuschreibt. Ich halte diese Vorhaltung für unzutreffend. Kekulé zitiert dort in einer Anmerkung S t r e c k e r A. 103, 134 (1. 10. 1857), wo dieser auf A. 68, 47 (16. 12. 1848) verweist. Dort setzt S t r e c k e r auseinander, daß das Basicitätsgesetz in der von G e r h a r d t vorgeschlagenen Form nur ein spezieller Fall der allgemeinen von ihm vorgeschlagenen Formel sei. Das war aber Kekulé bekannt.

manche Chemiker zwar die äußere Form der neuen Typentheorie vollständig adoptirt haben, die Idee aber, die derselben zu Grunde liegt, entweder mißverstehen, oder doch verschieden auffassen. Ein einfaches Beispiel wird dies zeigen. L i m p r i c h t, der zuerst in Deutschland in einem Lehrbuch (*Grundriß der organ. Chemie*¹⁾) sich der typischen Schreibweise und der darauf begründeten Systematik bediente, nimmt z. B., eben so wie ich, einen Typus Wasser an, den wir mit:



bezeichnen. Die Idee, die wir durch diese Formeln ausdrücken, ist offenbar verschieden, obgleich die Formeln identisch sind. L i m p r i c h t sagt darüber (Grundriß S. 3 ff.): „In der Anordnung der Bestandtheile der organischen Verbindungen bemerkt man die größte Aehnlichkeit mit gewissen unorganischen Verbindungen, so daß diese als Typus jener erscheinen. Wir stellen folgende Typen auf: Wasserstoff = $\left. \begin{array}{c} \mathbb{H} \\ \mathbb{H} \end{array} \right\}$; Wasser = $\left. \begin{array}{c} \mathbb{H} \\ \mathbb{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ u. s. f.“; er nimmt dabei O_2 für zwei Atome Sauerstoff und betrachtet das Wasser selbst als $\mathbb{H}\text{O}$. Ich meinerseits bezeichne mit der Formel $\text{H}_2 \Theta$, daß die einfachste Verbindung von Wasserstoff und Sauerstoff *zwei* Atome Wasserstoff und *ein* Atom Sauerstoff enthält und enthalten muß, und daß es keine kleinere Menge dieser Verbindung geben kann, weil der Sauerstoff *zwei*atomig ist. Ich rechne alle die Körper zu demselben Typus, bei welchen aus derselben Ursache, also durch ein zweiatomiges Element (oder Radical), zwei einatomige zu einem unteilbaren Ganzen, zu einem Molecül, zusammengehalten werden. Für mich hat der Typus Wasser nur dann Sinn, wenn die zwei Atome Sauerstoff von L i m p r i c h t ein unteilbares Ganze, also ein Atom sind; ich verstehe nicht, wie die Aehnlichkeit organischer Verbindungen mit dem Wasser dazu führen kann, sie als dem Typus $\mathbb{H}_2 \text{O}_2$ zugehörig zu betrachten, wenn man das Wasser selbst als $\mathbb{H}\text{O}$ betrachtet; ich verstehe mit einem Wort den Typus Wasser nicht, wenn das Wasser nicht seinem eigenen Typus angehört.“

Diese überredende Beweisführung mit dem das Ergebnis blendend zusammenfassenden Schlußsatz ist kennzeichnend für Kekulé's Eigenart. Er fährt dann weiter fort: „Die Verschiedenheit der Ansichten, die sich bei diesem einfachsten Beispiel zeigt, wiederholt sich natürlich bei allen chemischen Verbindungen; sie findet selbst dann statt, wenn die Formeln zufällig identisch sind. — Der Umstand, daß diese tiefgehende

³⁾ Verlegt von C. A. S c h w e t s c h k e, Braunschweig 1855.

Verschiedenheit der Ansichten, wie es scheint, ziemlich allgemein übersehen wird, wird es entschuldigen, wenn ich sie in den folgenden Betrachtungen besonders hervorzuheben suche. Dabei muß ich wiederholt hervorheben, daß ich einen großen Theil dieser Ansichten in keiner Weise für von mir herrührend halte, vielmehr der Ansicht bin, daß außer den früher genannten Chemikern (Williamson, Odling, Gerhardt), von welchen ausführlichere Betrachtungen über diese Gegenstände vorliegen, auch andere die Grundideen dieser Ansichten wenigstens theilen; vor allem Wurtz, der es zwar nie für nöthig hielt, seine Ansichten ausführlicher zu entwickeln, uns anderen aber gestattet, sie in jeder seiner classischen Arbeiten, durch welche die Entwicklung dieser Ansichten erst möglich wurde, zwischen den Zeilen zu lesen.“

Hierauf kennzeichnet Kekulé seinen Standpunkt, den er Gerhards Typentheorie gegenüber einnimmt, durch folgende Darlegung, die von größter Bedeutung für die Entwicklung der Chemie geworden ist:

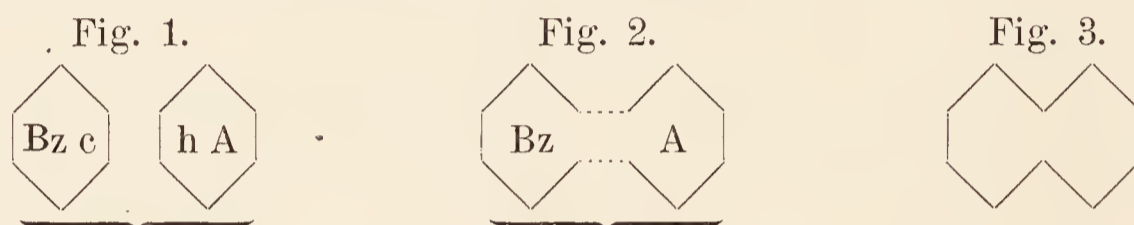
„Ich halte es für nöthig und, bei dem jetzigen Stand der chemischen Kenntnisse, für viele Fälle für möglich, bei der Erklärung der Eigenschaften der chemischen Verbindungen zurückzugehen bis auf die Elemente selbst, die die Verbindungen zusammensetzen. Ich halte es nicht mehr für Hauptaufgabe der Zeit, Atomgruppen nachzuweisen, die gewisser Eigenschaften wegen als Radicale betrachtet werden können, und so die Verbindungen einigen Typen zuzuzählen, die dabei kaum eine andere Bedeutung als die einer Musterformel haben. Ich glaube vielmehr, daß man die Betrachtung auch auf die Constitution der Radicale selbst ausdehnen, die Beziehungen der Radicale untereinander ermitteln, und aus der Natur der Elemente ebensowohl die Natur der Radicale, wie die ihrer Verbindungen herleiten soll. Die früher von mir zusammengestellten Betrachtungen über die Natur der Elemente, über die Basicität der Atome, bilden dazu den Ausgangspunkt. Die einfachsten Combinationen der Elemente unter einander, so wie sie durch die ungleiche Basicität der Atome bedingt werden, sind die einfachsten Typen. Die Verbindungen können bestimmten Typen zugezählt werden, sobald bei der gerade in Betracht gezogenen Reaction die Verbindung von der Seite angegriffen wird, wo sie die für den Typus charakteristische Reaction zeigt. Radical nenne ich dabei den Rest, der bei der betreffenden Reaction gerade nicht angegriffen wird, um dessen Constitution man sich also für den Augenblick nicht weiter kümmert.“

„Um verständlicher zu werden, scheint es geeignet, zunächst die Vor-

stellung mitzuteilen, die ich von dem Vorgang bei chemischen Metamorphosen habe. Es scheint mir nämlich, als ob die Hauptursache mancher Unklarheit in den Ansichten durch die einseitige Vorstellung veranlaßt werde, die man von chemischen Metamorphosen hat.“ Dazu merkt Kekulé an: „Vgl. übrigens *L a u r e n t s* geistreiche Betrachtungen über diesen Gegenstand: *Méthode de Chimie* S. 408 u. a.“

Um Kekulé's spätere Auseinandersetzung mit der von *L a u r e n t* vergleichen zu können, entnehme ich der zitierten Seite folgende Stelle:

»Pour faire comprendre ce remplacement réciproque de deux restes, je supposerai que, dans l'ammonique et le chlorure de benzoïle, les atomes sont disposés suivant les figures hexagonales:



Bz et A, Fig. 1, représentent le chlorure de benzoïle et l'ammonique, au moment où ils vont réagir l'un sur l'autre, l'arrête c en face de l'arrête h qu'elle doit enlever. Bz et A, Fig. 2, représentent les deux restes pendant la réaction, et Bz A, fig. 3 les deux restes après la réaction, ayant comblé, réciproquement les vides qui s'étaient formés dans A et dans B.«

Zufälligerweise wählt hier *L a u r e n t* Sechsecke um die Moleküle Bz und A zu veranschaulichen. Es ist wohl das erste Mal, daß diese nach Einführung von Kekulé's Benzoltheorie in die Wissenschaft so oft verwendete Figur in einem chemischen Werke auftaucht. Uebrigens ist das von mir gegebene Zitat nur ein Bruchstück aus *L a u r e n t s* auch heute noch sehr lesenswerter Darlegung.

Nach der besprochenen Einleitung wendet sich Kekulé seinen in vier Abschnitte geteilten theoretischen Betrachtungen zu.

„Chemische Metamorphosen; Verbindung und Zersetzung.“

In neuerer Zeit habe man sich bemüht alle chemischen Reaktionen als doppelte Zersetzung aufzufassen. „Die *G e r h a r d t*'sche Typentheorie beruht, wie *G e r h a r d t* selbst hervorhebt (*Traité* IV, 586), auf Annahme dieser Reaction als réaction type (IV, 570 ff.).“ Allein diese Auffassung sei nicht allgemein genug, da sie nicht auf alle Metamorphosen anwendbar sei und selbst für die Fälle, auf die sie passe, nicht hinlänglich tief in der Erklärung eindringe.

Kekulé unterscheidet drei Reaktionen voneinander, die er der Reihe nach erörtert.

„1. *Directe Addition*, von zwei Molekülen zu einem, findet verhältnismäßig selten statt.“ Beispiel NH_3 zu HCl , PCl_3 zu Cl_2 , CO zu Cl_2 , Elayl zu Chlor usw.

„2. *Vereinigung mehrerer Molecüle durch Umlagerung eines mehratomigen Radicals*.“ Zu diesen Metamorphosen rechnet Kekulé z. B. die Bildung von Schwefelsäure aus SO_3 und H_2O , von Hydraten zweibasischer Säuren aus ihren Anhydriden mit Wasser, von Aminsäuren aus Imid und Wasser, der Amide aus Imid und Ammoniak usw. Er veranschaulicht die Reaktionen durch Formeln.

„Das umgekehrte findet bei vielen Zersetzungen statt, z. B. bei Bildung der Anhydride zweibasischer Säuren, beim Zerfallen von Succinamid zu NH_3 und Succinimid.“

„3. *Wechselseitige Zersetzung oder doppelter Austausch*.“ Hier müssen nach Kekulé zwei Arten unterschieden werden. „Es ist zunächst einleuchtend, daß stets äquivalente Mengen ausgetauscht werden; also ein einatomiges Radical gegen ein anderes einatomiges; ein zweiatomiges gegen ein anderes zweiatomiges oder aber gegen zwei einatomige u. s. w. Findet dabei Austausch von gleichatomigen Radicalen gegen einander statt, so bleibt die Anzahl der Molecüle ungeändert; wird dagegen ein zweiatomiges Radical durch zwei einatomige ersetzt, so spaltet sich das vorher untheilbare Molecül, weil die Ursache des Zusammenhangs wegfällt, in zwei kleinere Molecüle; umgekehrt werden bisweilen, wenn an die Stelle von zwei einatomigen Radicalen ein zweiatomiges tritt, zwei vorher getrennte Molecüle zu einem untheilbarem Ganzen (zu einem Molecül) vereinigt.“

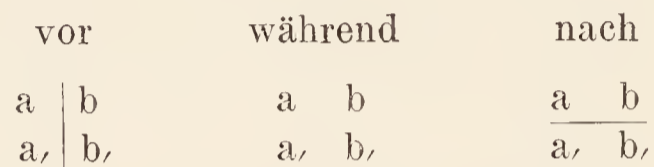
Kekulé weist darauf hin, daß er diese Betrachtung schon in seiner Abhandlung über Thiacetsäure mitgeteilt habe. Er hebt hervor, „daß die Betrachtung solcher Metamorphosen als wechselseitiger Austausch ein treffliches Mittel an die Hand gibt, um die Basicität der Radicale (und der Elemente) zu erkennen.“

Allein diese Auffassung ist, „abgesehen von den oben erwähnten Additionen, auch auf eine Anzahl anderer Metamorphosen nicht anwendbar, und giebt außerdem nicht eigentlich eine Vorstellung von dem, was während der Reaction vor sich geht; kann vielmehr (namentlich bei den gebräuchlichen Ausdrücken: ein Radical tritt aus, wird ersetzt u. s. w.) zu der offenbar irrigen Vorstellung Veranlassung geben, als existirten

die Radicale (und Atome) während des Austausches, während sie gewissermaßen unterwegs sind, in freiem Zustand“.

„Die einfachste und auf alle chemischen Metamorphosen anwendbare Vorstellung ist folgende:

„Wenn zwei Molecüle auf einander einwirken, so ziehen sie sich zunächst, vermöge der chemischen Affinität, an und lagern sich an einander; das Verhältniß zwischen den Affinitäten der einzelnen Atome veranlaßt dann, daß Atome in stärksten Zusammenhang kommen, die vorher den verschiedenen Molecülen angehört hatten. Deßhalb zerfällt die Gruppe, welche nach einer Richtung getheilt sich an einander gelagert hatte, jetzt, indem die Theilung nach anderer Richtung stattfindet:



„Vergleicht man dann das Product mit dem Material, so kann die Zersetzung als wechselseitiger Austausch aufgefaßt werden.“

Diese schematische Darstellung ist allgemeiner und viel anschaulicher als die oben zitierte von L a u r e n t und hat ihre Geltung behalten. In einer Anmerkung zu dieser Vorstellung spricht sich Kekulé über *Massenwirkung* und *Katalyse* folgendermaßen aus:

„Man kann sich denken, daß dabei während der Annäherung der Molecüle schon der Zusammenhang der Atome in denselben gelockert wird, weil ein Theil der Verwandtschaftskraft durch die Atome des anderen Molecüls gebunden wird, bis endlich die vorher vereinigten Atome ganz ihren Zusammenhang verlieren und die neugebildeten Molecüle sich trennen. — Bei dieser Annahme giebt die Auffassung eine gewisse Vorstellung von dem Vorgang bei Massenwirkung und Katalyse. Gerade so nämlich, wie ein Molecül eines Stoffes auf ein Molecül eines anderen einwirkt, so wirken auch alle anderen in der Nähe befindlichen Molecüle: sie lockern den Zusammenhang der Atome. Das nächstliegende Molecül wirkt am stärksten und erleidet mit dem stofflich verschiedenen wechselseitige Zersetzung; die entfernter liegenden sind ihm dabei behülflich; sie erleiden, während sie den Zusammenhang der Atome im anderen Molecül lockern, selbst die gleiche Veränderung, sobald aber die Zersetzung stattgefunden hat, gewinnen sie ihren früheren Zusammenhang wieder. Massenwirkung und Katalyse unterscheiden sich dieser Auffassung nach nur dadurch von einander, daß bei Massenwirkung das

katalytisch-wirkende Molecül gleichartig mit einem der sich zersetzenden, bei Katalyse dagegen stofflich verschieden von beiden ist.“

Kekulé setzt dann auseinander, daß unter Umständen die aufeinanderwirkenden Moleküle sich in dem Zwischenstadium festhalten lassen, wie das von B a e y e r entdeckte Verhalten der Arsenmethylverbindungen gegen Chlor zeige. Kakodylchlorid und Chlor verbinden sich miteinander, allein der gebildete (dem Typ NH_4Cl) zugehörige Körper zerfällt dann bei gelinder Hitze in Chlormethyl und Arsenmonomethyldichlorid. Die Zersetzung erscheint als doppelter Austausch, dem aber eine Addition vorausgeht.

In einer Anmerkung erklärt dann Kekulé, daß für ein solches Zerfallen, das wahrscheinlich bei allen dem Typus $\text{NH}_3 + \text{HCl}$ zugehörenden Substanzen stattfände, die Dampfdichte des Salmiaks und des Phosphorsuperchlorids spräche. Dazu äußert der Redakteur der Annalen H e r m a n n K o p p, er habe dieselbe Ansicht im Hinblick auf St. C l a i r e D e v i l l e s Versuche¹⁾ unabhängig von Kekulé ausgesprochen²⁾. Kekulé's Abhandlung (datiert vom 16. März 1858) sei bei der Redaktion eingegangen und nach dem Schlusse des Märzheftes, vor dessen Ausgabe, die am 27. März erfolgte, während das Annalenheft mit Kekulé's Abhandlung am 19. Mai 1858 erschien.

Nachdem dann Kekulé seine Auffassung der chemischen Metamorphosen an einer Reihe von Beispielen erläutert hatte, behandelt er in einem besonderen Abschnitte die

„Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen.“

Er kommt darin wieder zu dem Ausgangspunkt seiner Abhandlung auf die Formulierung der Sulfo Säuren zurück. Dann folgt der dritte Abschnitt:

„Radicale, Typen, Rationelle Formeln“,

den er mit einer Wiederholung seines früher entwickelten Begriffs des Radikals einleitet: „Aus den im Vorhergehenden gegebenen Betrachtungen über den Vorgang chemischer Metamorphosen ist es klar, was ich damit sagen will: ‚ein Radical ist der bei einer bestimmten Reaktion gerade unangegriffen bleibende Rest‘. „Man sieht deutlich, daß“: „je nachdem eine Zersetzung tiefer oder weniger tief eingreift, verschieden

¹⁾ „Ueber das Zerfallen chemischer Verbindungen in der Wärme“, A. 105, 383—390 (1858); C. r. 45, 857—861 (1857).

²⁾ „Zur Erklärung ungewöhnlicher Condensationen von Dämpfen“, A. 105, 390—394 (1858).

große Radicale angenommen werden können.' Und etwas weiter: „Da nun die Begriffe von Radical und von Typus sich gegenseitig ergänzen, ist es schon daraus einleuchtend, daß dieselbe Substanz auch verschiedenen Typen zugezählt werden kann.“

In einer Anmerkung zu diesem Satz spricht sich Kekulé noch eingehender über die Idee der Typen aus und schreibt: „Gegen diese von Gerhardt verteidigte Ansicht sind in neuester Zeit wiederholt Widersprüche erhoben worden, indem man namentlich die bemerkenswerthen Resultate gegen sie aufführte, welche Kopp in seinen Untersuchungen¹⁾ über das spec. Volum gewann. Man legt dabei den Typen eine andere Bedeutung bei, als sie eigentlich (nach Gerhardt u. s. w.) haben; statt sie für Ausdrücke gewisser Beziehungen in den Metamorphosen zu betrachten, nimmt man sie für Darstellung der Gruppierung der Atome in der bestehenden Verbindung; man legt den rationellen Formeln wieder nahezu den Werth bei, den sie früher hatten, indem man sie für Constitutionsformeln statt für Umsetzungsformeln gelten läßt. Es ist nun einleuchtend, daß die Art, wie die Atome aus der in Zerstörung begriffenen und sich umändernden Substanz austreten, unmöglich dafür beweisen kann, wie sie in der bestehenden und unverändert bleibenden Substanz gelagert sind. Obgleich es also gewiß für eine Aufgabe der Naturforschung gehalten werden muß, die Constitution der Materie, also wenn man will, die Lagerung der Atome zu ermitteln: so muß man zugeben, daß nicht das Studium der chemischen Metamorphosen, sondern vielmehr nur ein vergleichendes Studium der physikalischen Eigenschaften der bestehenden Verbindungen dazu die Mittel bieten kann. Kopp's treffliche Untersuchungen werden dazu vielleicht Angriffspunkte abgeben; und es wird vielleicht möglich werden, für die chemischen Verbindungen ‚Constitutionsformeln‘ aufstellen zu können, die dann natürlich unveränderlich sein müssen. Aber selbst wenn dieß gelungen, sind verschiedene rationelle Formeln (Umsetzungsformeln) immer noch zulässig, weil ein, durch in bestimmter Weise gelagerte Atome erzeugtes Molecül unter verschiedenen Bedingungen, in verschiedener Weise und an verschiedener Stelle sich spalten kann.“

Ich habe diese Anmerkung Kekulé's wortgetreu wiedergegeben, weil sie zeigt, was er von der physikalischen Chemie erwartete, wie hoch er sie einschätzte. Brieflich widersprach ihm sofort Schiel (vgl. S. 135).

¹⁾ A. 95, 121 (1855); 96, 1, 153, 303 (1855); 97, 374 (1856).

In der Abhandlung selbst erörtert er dann die verschiedene Auffassung der Cyanverbindungen, die bei gewissen Reaktionen als Verbindungen des Radikals Cyan, bei anderen Reaktionen als dem NH_3 -typ zugehörige Körper betrachtet werden können.

„Die rationellen Formeln sind Umsetzungsformeln und können, bei dem heutigen Stand der Wissenschaft, nichts anderes sein. Indem sie durch die Schreibweise die Atomgruppen andeuten, die bei gewissen Reaktionen unangegriffen bleiben (Radicale), oder die Bestandtheile hervorheben, die bei gewissen oft wiederkehrenden Metamorphosen gerade eine Rolle spielen (Typen), sollen sie ein Bild geben von der chemischen Natur der Körper. Eine jede Formel also, welche gewisse Metamorphosen einer Verbindung ausdrückt ist *rationell*; von den verschiedenen rationellen Formeln aber ist diejenige die *rationellste*, welche die größte Anzahl von Metamorphosen gleichzeitig ausdrückt.“

Dann werden die drei rationellen Formeln der Sulfobenzolsäure untersucht. Die Darstellung der Formeln der Oxaminsäure und des Oxamethan nach intermediären Typen gibt das vollständigste Bild.

Der Abschnitt schließt mit folgenden Sätzen: „Im allgemeinen wird immer die am weitesten auflösende Formel die Natur eines Körpers am vollständigsten ausdrücken. Wenn man also auch für gewöhnlich einer mehr empirischen Formel, die gerade die am häufigsten vorkommenden Reactionen ausdrückt, den Vorzug giebt, so muß man doch zugeben, daß die andere rationeller ist.“ Damit ist der Uebergang zu dem vierten und bedeutendsten Abschnitt gefunden:

„*Constitution der Radicale. Natur des Kohlenstoffs.*“

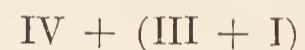
„Es ist öfter hervorgehoben worden, daß die Radicale nicht an sich enger geschlossene Atomgruppen, sondern nur Aneinanderlagerungen von Atomen sind, die in gewissen Reactionen sich nicht trennen, in andern dagegen zerfallen. Es ist von der Natur der aneinandergelagerten Atome und von der Natur der einwirkenden Substanz abhängig, ob eine Atomgruppe gerade die Rolle eines s. g. Radicals spielt, oder nicht; ob sie ein mehr oder weniger beständiges Radical ist. Man kann im Allgemeinen sagen: je größer die Verschiedenheit in der Natur der einzelnen Atome, um so leichter wird eine Atomgruppe, also auch ein Radical zerfallen.“

Am Beispiel der Schwefelsäure zeigt Kekulé wie man sich diese Aneinanderlagerung der Atome vorstellen kann. So könne man sich die Zusammenlagerung der Atome in allen Radikalen vorstellen, auch in den

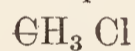
kohlenstoffhaltigen. „Dazu ist es nur nöthig, daß man sich eine Vorstellung bildet über die Natur des Kohlenstoffs.“ Mit diesem Satz beginnt die Entwicklung der Lehre von der Verkettung der Kohlenstoffatome.

Zunächst stellt Kekulé fest, daß der Kohlenstoff, wenn man seine einfachsten Verbindungen betrachtet, „vieratomig (oder vierbasisch) ist“. Dazu merkt Kekulé an: „Wenn man den Kohlenstoff als *vieratomiges Radical* in die Typen einführt“ — was Odling getan hatte¹⁾ — „so erhält man für einige der schon bekannten Verbindungen verhältnißmäßig einfache Formeln. Es würde indeß zu weit führen, darauf näher einzugehen“.

In der Abhandlung reiht Kekulé jetzt den Kohlenstoff „den drei früher“ — in der vorher erörterten theoretischen Abhandlung²⁾ — „besprochenen Gruppen von Elementen als bis jetzt einziger Repräsentant (die Verbindungen des Bors und Siliciums sind noch zu wenig bekannt) einer vierten Gruppe an. Seine einfachsten Combinationen mit Elementen der drei anderen Gruppen sind:



oder in Beispielen:



„Für Substanzen, die mehrere Atome Kohlenstoff enthalten, muß man annehmen, daß ein Theil der Atome wenigstens ebenso durch die Affinität des Kohlenstoffs in der Verbindung gehalten werde, und daß die Kohlenstoffatome selbst sich aneinander lagern, wobei natürlich ein Theil der Affinität des einen gegen einen eben so großen Theil der Affinität des andern gebunden wird.

„Der einfachste und deßhalb wahrscheinlichste Fall einer solchen Aneinanderlagerung von zwei Kohlenstoffatomen ist nun der, daß Eine Verwandtschaftseinheit des einen Atoms mit einer des andern gebunden ist. Von den 2×4 Verwandtschaftseinheiten der 2 Kohlenstoffatome werden also zwei verbraucht, um die beiden Atome selbst zusammenzuhalten; es bleiben mithin 6 übrig, die durch Atome anderer Elemente gebunden werden können. Mit anderen Worten: eine Gruppe von 2 Atomen

¹⁾ Seite 111 und 113.

²⁾ Seite 103.

Kohlenstoff = Θ_2 wird sechsatomig sein, sie wird mit 6 Atomen eines einatomigen Elementes eine Verbindung bilden, oder überhaupt mit so viel Atomen, daß die Summe der chemischen Einheiten dieser = 6 ist. (Z. B. Aethylwasserstoff, Aethylchlorid, Elaylchlorid, $1\frac{1}{2}$ Chlorkohlenstoff, Acetonitril, Cyan, Aldehyd, Acetylchlorid, Glycolid u. s. w.).

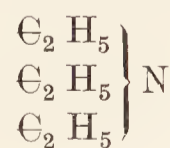
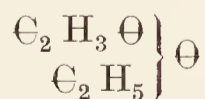
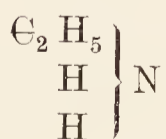
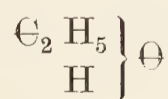
„Treten mehr als zwei Kohlenstoffatome in derselben Weise zusammen, so wird für jedes weiter hinzutretende die Basicität der Kohlenstoffgruppe um zwei Einheiten erhöht. Die Anzahl der mit n Atomen Kohlenstoff, welche in dieser Weise aneinander gelagert sind, verbundenen Wasserstoffatome (chemische Einheiten) z. B. wird also ausgedrückt durch:

$$n(4 - 2) + 2 = 2n + 2.$$

Damit hat Kekulé die Erklärung für die Existenz, der von J a c o b S c h i e l¹⁾ zuerst 1842 bei den Alkoholen erkannten *progressiven Reihen* von Kohlenstoffverbindungen gegeben, die G e r h a r d t²⁾ 1843 *homologe Reihen* nannte und zu einer der Hauptgrundlagen der Systematik machte.

Als zweites Beispiel erörtert Kekulé die Bedeutung der Gleichung: $n(4 - 2) + 2 = 2n + 2$ für $n = 5$ für den die Basicität = 12 ist (Amylwasserstoff, Amylchlorid, Amylenchlorid, Valeronitril, Valeraldid, Valeryloxyd, Angelicasäure, Brenzweinsäureanhydrid u. s. w.), und sagt dann:

„Seither wurde angenommen, daß alle an den Kohlenstoff sich anlagernden Atome durch die Verwandtschaft des Kohlenstoffs gebunden werden. Man kann sich aber eben so gut denken, daß bei mehratomigen Elementen (Θ , N u. s. w.) nur ein Theil der Verwandtschaft dieser, nur eine von den zwei Einheiten des Sauerstoffs z. B., oder nur eine von den drei Einheiten des Stickstoffs an den Kohlenstoff gebunden ist, so daß also von den zwei Verwandtschaftseinheiten des Sauerstoffs noch eine, von den drei Verwandtschaftseinheiten des Stickstoffs noch zwei übrig bleiben, die durch andere Elemente gebunden werden können. Diese anderen Elemente stehen also mit dem Kohlenstoff nur indirect in Verbindung, was durch die typische Schreibweise der Formeln angedeutet wird:



1) A. 43, 107 (1842); 110, 141; vgl. Kekulé-Lehrbuch der org. Chemie I, 86.

2) Précis de chimie organique (1844/45).

Eben so werden durch den Sauerstoff oder den Stickstoff verschiedene Kohlenstoffgruppen zusammengehalten.

„Betrachtet man solche Verbindungen wesentlich in Bezug auf diese sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagernden Atome, so erscheint die Kohlenstoffgruppe als Radical, und man sagt dann: Das Radical vertritt 1 Atom H des Typus, weil statt seiner 1 Atom H die Verwandtschaft des O oder N zu sättigen im Stande wäre.

„Vergleicht man die Verbindungen mit einander, welche gleichviel Kohlenstoffatome im Molecül enthalten und durch einfache Metamorphose aus einander entstehen können (z. B. Alkohol, Aethylchlorid, Aldehyd, Essigsäure, Glycolsäure, Oxalsäure u. s. w.), so kommt man zu der Ansicht, daß sie die Kohlenstoffatome in derselben Weise gelagert enthalten, und daß nur die um das Kohlenstoffskelett sich anlagernden Atome wechseln.

„Betrachtet man dagegen die homologen Körper, so kommt man zu der Ansicht, daß in ihnen die Kohlenstoffatome (gleichgültig wie viele in einem Molecül enthalten sind) auf dieselbe Weise, nach demselben Symmetriegesetz, aneinander gelagert sind. Bei tiefer eingreifenden Zersetzungen, bei welchen das Kohlenstoffskelett selbst angegriffen wird und in Bruchstücke zerfällt, zeigt dann jedes Bruchstück dieselbe Lagerung der Kohlenstoffatome, so daß jedes Bruchstück der Verbindung mit der angewandten Substanz homolog, oder aus einem mit ihr homologen Körper durch einfache Metamorphose (z. B. Vertretung von Wasserstoff durch Sauerstoff) ableitbar ist.

„Bei einer sehr großen Anzahl organischer Verbindungen kann eine solche ‚einfachste‘ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molecül, daß für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muß.“

Als Beispiel für solche Verbindungen, die Kohlenstoffatome in dichter Aneinanderlagerung enthalten, zieht Kekulé damals auch das Benzol in den Kreis seiner Betrachtungen: „Das Benzol z. B. und alle seine Abkömmlinge zeigt, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen höheren Kohlenstoffgehalt, der diese Körper charakteristisch von allen dem Aethyl verwandten Substanzen unterscheidet.“ Allein erst 7 Jahre später entwickelt Kekulé auf der damals von ihm geschaffenen Grundlage die Theorie der aromatischen Substanzen, des Benzols und seiner Derivate.

In dem letzten Abschnitt:

„*Principien einer Classification der organischen Verbindungen.*“

teilt Kekulé die organischen Verbindungen zunächst nach dem Kohlenstoffgehalt in drei Klassen und benutzt zur Gruppierung innerhalb dieser Klassen:

„1) den Uebergang einatomiger Radicale in mehratomige durch Austritt von Wasserstoff;

2) die Vertretung von Wasserstoff im Radical durch Sauerstoff, und

3) die homologen Reihen.“

Durch eine Tabelle, in der er der Einfachheit halber die Radicale zusammenstellt, macht er die Art dieser Systematik klar.

Kekulé schließt dann diese an neuen fruchtbaren Gedanken überreichen Betrachtungen mit folgenden Sätzen:

„Schließlich glaube ich noch hervorheben zu müssen, daß ich selbst auf Betrachtungen der Art nur untergeordneten Werth lege. Da man indeß in der Chemie bei dem gänzlichen Mangel exact-wissenschaftlicher Principien sich einstweilen mit Wahrscheinlichkeits- und Zweckmäßigkeitsvorstellungen begnügen muß, schien es geeignet, diese Betrachtungen mitzutheilen, weil sie, wie mir scheint, einen einfachen und ziemlich allgemeinen Ausdruck gerade für die neuesten Entdeckungen geben und weil deßhalb ihre Anwendung vielleicht das Auffinden neuer That-sachen vermitteln kann.“

„Heidelberg, 16. März 1858.“

Die Art, wie Kekulé in seinen beiden theoretischen Abhandlungen seine neuen Ansichten darlegt, ist so eindringlich und anschaulich, als ob er sie einem Zuhörerkreis vortrüge. Sicher werden seine Vorlesungen über den theoretischen Teil der organischen Chemie, in denen er diese Themata behandelte, die pädagogische Form der Abhandlungen wesentlich beeinflußt haben. Kekulé hat diese Betrachtungen größtenteils wortgetreu in den ersten Band seines in den folgenden Jahren erscheinenden, berühmt gewordenen Lehrbuches der organischen Chemie aufgenommen, in dem er sie, wie schon in seinen Vorlesungen, auch durch graphische Formeln erläuterte.

Kekulé und Archibald Scott Couper.

Uebrigens war es hohe Zeit, daß Kekulé seine Betrachtungen über den Bau der Kohlenstoffverbindungen veröffentlichte, mit denen er sich

schon seit seinem Londoner Aufenthalt trug. Denn nicht nur zur Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs, sondern auch zur Annahme der Verkettung der Kohlenstoffatome war inzwischen der damals im Laboratorium von Adolphe Wurtz in Paris arbeitende Schotte Archibald Scott Couper gekommen. In der Sitzung vom 14. Juni 1858 legte Dumas der Akademie der Wissenschaften in Paris die Abhandlung

*Sur une nouvelle théorie chimique*¹⁾,

von Couper vor, während das Heft von Liebigs Annalen, das Kekulés Abhandlung enthält, vom 16. März 1858 datiert: *Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs* schon am 19. Mai 1858 ausgegeben worden war. Wurtz, dem Couper seine Abhandlung schon vor dem 19. Mai für die Akademie gegeben hatte, versäumte es, sie rechtzeitig vorlegen zu lassen, eine Thatsache, die mir Lieben und Ladenburg bezeugten; ersterer war mit Couper befreundet und arbeitete gleichzeitig mit ihm im Wurtz'schen Laboratorium, letzterem hatte es Wurtz selbst gelegentlich erzählt.

In der Sitzung vom 30. August 1858 wurde Kekulés Reklamation, betitelt:

„Remarques de M. A. Kekulé à l'occasion d'une Note de M. Couper sur une nouvelle théorie chimique“,

der Akademie vorgelegt²⁾. Couper hatte Kekulés Abhandlung nicht erwähnt, sondern offenbar die Abhandlung so eingerichtet, wie er sie Wurtz früher übergeben hatte, was Kekulé nicht wissen konnte. Wie groß die Uebereinstimmung der Ansichten der beiden Gelehrten ist, zeigen am besten Kekulés Darlegungen. Nach einem Hinweis auf seine beiden Abhandlungen führt Kekulé folgendes aus:

»M. Couper commence son Mémoire par ces mots: »Je remonte aux éléments eux-mêmes dont j'étudie les affinités réciproques. Cette étude suffit, selon moi, à l'explication de toutes les combinaisons chimiques.«

„Plus loin, en parlant du carbone, M. Couper dit: „La puissance de

¹⁾ C. r. 46, 1157—1160 (1858).

²⁾ C. r. 47, 378—380 (1858); Band II, 119.

combinaison la plus élevée que l'on connaisse pour le carbone est celle du second degré, c'est-à-dire 4¹; et il trouve au carbone une physiologie particulière, en ce qu'il entre en combinaison avec lui-même², trait tellement caractéristique, que, d'après lui, il rend compte de ce fait important et encore inexpliqué de l'accumulation des molécules de carbone dans les combinaisons organiques. „Dans les composés où 2, 3, 4, 5, 6 etc., molécules de carbone sont liées ensemble, c'est le carbone qui sert de lien au carbone.“

„Nous ne saurions lui accorder que ces propriétés soient signalées par lui pour la première fois. Déjà dans mon premier Mémoire (page 133, note), j'ai dit expressément que le carbone était de nature quaternaire, c'est-à-dire que 1 atome de carbone ($C = 12$) est équivalent à 4 atomes d'hydrogène ($H = 1$); j'ai ajouté que, par conséquent, les combinaisons les plus simples du carbone avec des éléments du premier groupe (éléments monoatomiques) étaient CH_4 , CCl_4 etc. Dans mon second Mémoire j'ai donné, en outre, plus de développement à cette idée (page 153), et j'en ai tiré comme corollaire (page 154) que dans les substances contenant plusieurs atomes de carbone, on ne peut expliquer cette accumulation que par l'hypothèse que les atomes du carbone lui-même soient liés entre eux, en neutralisant ainsi une partie de leur affinité générale.“

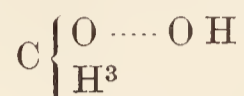
Soweit die Aehnlichkeit der Anschauungen beider Gelehrten, aber auch die Unterschiede fehlen nicht. Während Kekulé's Ansichten sich aus Gerhardt's Typentheorie entwickelt haben, verwirft Couper die Typentheorie, was er in seiner ausführlichen Abhandlung eingehend auseinandersetzt¹). Im Gegensatz zu Kekulé hält Couper an $O = 8$ fest, wobei er den Sauerstoff trotzdem als zweibasisch ansieht. Couper unterscheidet bei dem Kohlenstoff zwei Grade der Affinität, was er durch die Schreibweise der Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs zum Ausdruck bringt, die er CO^2 und CO^4 formuliert. Couper's Annahme der affinité de degrés ist nichts anders als die wechselnde Basicität, eine Annahme, die Kekulé völlig von der Hand weist mit den Worten: „en outre de la force inconnue qu'on est convenu de nommer affinité chimique, on doit encore pour l'explication des combinaisons faire une grande part à ce que j'ai nommé la *basicité des atomes*. Si M. Couper croit avoir découvert la cause de cette différence de basicité dans l'ex-

¹) Phil. Mag. [4] 16, 104—116 (1858); A. ch. [3] 53, 469—489 (1858).

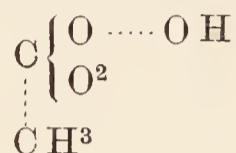
istence d'une espèce spéciale d'affinité, l'affinité de degré, je suis le premier à reconnaître que je n'ai aucun droit à lui contester cette priorité."

Werfen wir noch einen Blick auf die neuen Formeln, die C o u p e r einer Anzahl Kohlenstoffverbindungen beilegte, um seine Ansichten zu veranschaulichen; er gibt die Formeln

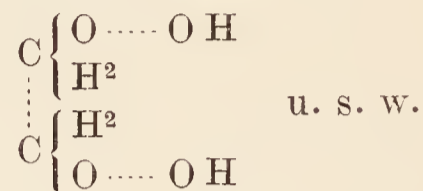
für Methylalkohol:



für Essigsäure:



für Glycol:



Diese Formeln C o u p e r s sind die ersten, in denen die Bindung der Atome durch Bindestriche ausgedrückt wird.

In der Geschichte der organischen Chemie ist C o u p e r eine meteorartige Erscheinung. Denn außer seiner Abhandlung über eine neue chemische Theorie sind von ihm nur noch zwei Mitteilungen über Experimentaluntersuchungen ebenfalls im Jahre 1858 erschienen. Ueber seine Herkunft, sowie über sein Schicksal, war man lange Zeit im Dunkeln. Mein verstorbener Freund Heinrich Debus, einst Professor der Chemie am Royal Naval College in Greenwich, den ich um Rat fragte, riet mir, mich an Alexander Crum Brown, weiland Prof. der Chemie in Edinburg, zu wenden, dem es in der Tat gelang, C o u p e r s Lebensschicksal zu erforschen. Mit Unterstützung meines ebenfalls mittlerweile verstorbenen, befreundeten Kollegen, C r u m B r o w n, veröffentlichte ich 1909 eine Abhandlung: „*Life and Chemical Work of Archibald Scott Couper*“ in den „*Proceedings of the Royal society of Edinburgh*“¹⁾. In dem „*Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften*“ erschien 1909 mein Aufsatz: „*Archibald Scott Couper*“²⁾. Die wichtigste Abhandlung C o u p e r s „*Ueber eine neue chemische Theorie*“ gab ich in Ostwalds „*Klassiker der exakten Naturwissenschaften*“³⁾ mit Anmerkungen und einer kurzen Lebens-

1) Vol. XXIX, Part. IV, Nr. 13, S. 193—273 (1909).

2) Band 1, 219—261 (1909) mit Abbildungen von C o u p e r, seinem Wohnhaus Laurel Bank in Kirkintilloch, sowie der Eingangspforte zu dem Kirchhof, auf dem er begraben ist.

3) Nr. 183 (1911), mit Bild von C o u p e r.

beschreibung heraus. Schließlich veranlaßte ich die Aufnahme Coupers in Poggendorffs biographisch-literarisches Handwörterbuch¹⁾.

Couper wurde am 31. März 1831 in Kirkintilloch unweit Glasgow geboren, wo er am 11. März 1892 starb. Beim Fischen zog er sich 1859 einen Sonnenstich zu, von dem er sich nicht mehr so weit erholte, um wissenschaftlich arbeiten zu können. Es war dies sicher ein großer Verlust für die Wissenschaft. Merkwürdigerweise ist Couper, wie wir später sehen werden, auch bei seiner ausgezeichneten Arbeit über Salicylsäure auf demselben Gebiet mit Kekulé zusammengetroffen.



Abb. 36. Archibald Scott Couper.

Begründung der Kritischen Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik. 1858.

Ueerblicken wir die wissenschaftlichen Leistungen Kekulés in den fünf Semestern seiner Heidelberger Dozententätigkeit, so sehen wir den Reformator der Chemie im Streit mit den chemischen Ansichten und Vorurteilen seiner deutschen Fachgenossen. Die Kritik dieser Ansichten und der auf ihnen fußenden Erklärung von Beobachtungen gibt Kekulé den Anstoß zur Veröffentlichung seiner neuen Theorie. Die kritische Richtung, in der sich nach Kekulés Ueberzeugung die Chemie in der nächsten Zeit zu bewegen hatte, bedurfte eines Organs. So entstand in dem Kreis einiger mit Kekulé befreundeten Heidelberger Dozenten der Plan eine „*Kritische Zeitschrift für Chemie, Physik und Mathematik*“ zu gründen. Ferdinand Enke in Erlangen übernahm den Verlag, und der erste Band, herausgegeben von A. Kekulé, G. Levinstein, F. Eisenlohr²⁾ und M. Cantor³⁾ erschien im Laufe des

¹⁾ Bd. V, 245.

²⁾ Pogg. Hdw. III, 402.

³⁾ Pogg. Hdw. III, 232.

Jahres 1858 in zwanglosen Lieferungen. Schon bald darauf geriet die Zeitschrift ausschließlich in die Hände der Chemiker. An Kekulé's Stelle trat Erlenmeyer¹⁾. Mehrfach wechselten Titel und Schriftleitung, aber bis zuletzt behielt sie ihren kritischen Charakter bei. Nach vierzehnjährigem Erscheinen wurde ihr durch die 1867 unter A. W. Hofmann in Berlin begründeten „*Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft*“ allmählich der Boden entzogen.

Kekulé wendete sich an eine Reihe angesehener deutscher Fachgenossen und lud sie zur Mitarbeit an der kritischen Zeitschrift ein. Seine eigene Stellung zu dem neuen Unternehmen geht aus folgendem nicht datierten, aber sicher 1858 geschriebenen Brief Kekulé's an Liebig hervor:

Hochgeehrtester Herr!

Ich erlaube mir anliegend ein Cirkular zuzusenden, aus dem Sie ersehen werden, daß ich gemeinschaftlich mit mehreren hiesigen Dozenten die Redaktion einer Zeitschrift übernommen habe. Ich glaube zufügen zu müssen, daß das Unternehmen nicht von mir ausgeht. Aber obgleich literarischen Beschäftigungen der Art im Allgemeinen abgeneigt, hielt ich es doch im Interesse der Sache und des Publicums für geeignet, auf den von anderer Seite kommenden Vorschlag einzugehen. Ich hoffe Sie sind mit uns der Ansicht, daß durch eingehende Rezensionen dem Publicum ein Dienst geleistet und daß nur so der fortwährend zunehmenden Schmier-literatur einigermaßen ein Damm gesetzt werden kann.

Obgleich wir nun kaum hoffen dürfen, daß Sie sich thätig an unsere Zeitschrift betheiligen werden, so hoffe ich doch, daß Sie uns dadurch unterstützen, daß Sie uns die Erlaubnis geben, in dem später zu veröffentlichen Prospectus Ihren Namen unter den Gelehrten aufzuführen, „die ihre gütige Mitwirkung zugesagt“. Darin liegt dem Publicum gegenüber einfach die Erklärung, daß Sie das Unternehmen billigen und für zweckmäßig halten, und es würde dieß unserer Zeitschrift gewiß schon bedeutende Empfehlung sein.

In dem ich Ihrer gütigen Antwort erwartungsvoll entgegensehe, verbleibe ich
mit bekannter Hochachtung

stets Ihr
dankbarer Schüler
Dr. Kekulé.

Die Antwort Liebigs auf diesen Brief habe ich nicht gefunden, sie wird nicht erfolgt sein oder abschlägig gelautet haben, da sein Name nicht unter den Mitarbeitern aufgeführt wird. In der Einführung,

¹⁾ Die Angabe von M. Conrad in seinem Nachruf auf Emil Erlenmeyer, B. 43, 3650 (1910), daß 1859 Erlenmeyer die kritische Zeitschrift für Chemie *begründet* habe, ist demgemäß zu berichtigen.

mit der die Zeitschrift beginnt, ist Kekulé's Feder nicht zu verkennen; sie schließt mit einem Verzeichnis der „außerhalb Heidelberg wohnenden Gelehrten“, „welche bis dahin ihre freundliche Mitwirkung zugesagten“¹⁾. Ich will die Namen der Chemiker hierher setzen, die Kekulé gewonnen hatte:

B a b o (Freiburg), B o e t t g e r (Frankfurt), B o l l e y (Zürich), B u t l e r o w (Kasan), v. F e h l i n g (Stuttgart), K a r m a r s c h (Hannover), F r i e d r i c h M o h r (Koblenz), R u n g e (Oranienburg), S a n d b e r g e r (Karlsruhe), H u g o S c h i f f (Bern), S c h i s c h k o f f (Petersburg), S c h l o ß b e r g e r (Tübingen), W i l h e l m S t e i n (Dresden), R u d o l f W a g n e r (Würzburg), W i g g e r s (Göttingen), G e o r g C h r i s t i a n W i t t s t e i n (München).

Aus dieser Zusammenstellung geht hervor, daß sich eine Reihe der namhaftesten Chemiker, nicht nur Liebig, sondern auch Wöhler, Bunsen, Kolbe, Strecker, Kopp und Will ablehnend verhalten zu haben scheinen.

Kekulé's *Kritik von Schloßbergers Lehrbuch der organischen Chemie*²⁾.

Kekulé eröffnete die Referate mit einer Kritik der IV. Auflage von I. E. Schloßberger's „*Lehrbuch der organischen Chemie mit besonderer Rücksicht auf Physiologie und Pathologie, auf Pharmacie, Technik und Landwirtschaft*“, Leipzig und Heidelberg. C. F. Winter, 1857.

Dieses Lehrbuch erfreute sich einer großen Verbreitung und war in den Kreisen der studierenden deutschen Chemiker, Pharmazeuten und Mediziner sehr beliebt; es war Liebig gewidmet. Niemand wird Schloßberger bestreiten können, daß er nicht nur in der Chemie, sondern auch in der Medizin über ein umfassendes und gründliches Wissen verfügte, dabei sich klar und gefällig auszudrücken wußte. Allein obgleich Schloßberger, wie wir gesehen haben, zu den Mitarbeitern der „Kritischen Zeitschrift“ gehörte, so hielt das Kekulé nicht ab, sich auf das Freimütigste über ihn zu äußern. Vor allem war es die Stellung, die Schloßberger zu Gerhards „*Traité de chimie*“ und zu den Theorien von Laurent und Gerhardt einnahm, die es Kekulé bei der großen Verbreitung des Buches nötig erscheinen ließen, das Buch zu kritisieren. Mit dem System Schloß-

¹⁾ Band II, 859.

²⁾ Z. f. Ch. 1, 8—25 (1858); Band II, 863.

bergers, die Kohlenstoffverbindungen nach natürlichen Familien zu ordnen, war Kekulé nicht einverstanden, da dieses System Uebersichtlichkeit und Ordnung vermissen lasse. „Gerhardts neues System aber, welches als ersten Grundsatz hinstellt (Gerhardt, Tr. I, S. 121): Classer c'est formuler des analogies, und welches diesem Grundsatz in anerkannter Weise treu bleibt, indem es einerseits nach den chemischen Funktionen (in Band IV), andererseits nach den genetischen Beziehungen (im Hauptteil des Buches) zusammenstellt, kann in keiner Weise *künstlich* genannt werden.“ Diesen Vorwurf hatte Schloßberger dem Gerhardt'schen System gemacht.

Ferner bespricht Kekulé die im Anhang von Schloßberger gegebene Skizze der wichtigsten Lehren von Gerhardt und Laurent, die zwar eine Uebersicht der Ansichten der beiden Gelehrten gebe, aber es fehle die Begründung.

Die Rezension beweist, wie völlig Kekulé die organische Chemie beherrscht, und zeigt, zusammengenommen mit dem, was er Alexander Williamson über Lehrbücher der Chemie schrieb, welche Anforderungen er selbst an ein Lehrbuch der organischen Chemie stellt.

Schloßberger suchte sich gegen Kekulé's Kritik zu rechtfertigen¹⁾, ohne daß durch diese literarische Fehde die freundschaftlichen Beziehungen der beiden Gelehrten gelitten hätten, wie ein Brief vom 31. März 1858 an Kekulé beweist, dem ich folgende Stellen entnehme:

Für die Uebersendung Ihrer interessanten Arbeiten sage ich Ihnen hiermit den wärmsten Dank, dieselben, sowie Ihre Rezension haben mir viel zu denken gegeben. Glauben Sie aber ja nicht, daß ich die letztere, wenn sie mein Buch auch sehr scharf anpackt, übelgenommen habe.“ Und weiter: „Ich habe mir aus Ihrer Kritik manche schätzbare Belehrung geholt und dafür bin ich Ihnen sehr verpflichtet.

Hinzufügen will ich, daß Schloßberger am Schluß der Vorrede seines Lehrbuches, Seite X, zwei sehr beachtenswerte Nomenklaturvorschläge machte. Er rät die Namen der Carbonsäure-radikale auf „*oyl*“ endigen zu lassen, wie benzoyl, um sie dadurch von den Namen der auf „*yl*“ endigenden Alkoholradikale zu unterscheiden. Ferner schlägt er vor, die Aether der Säuren als „*Ester*“ zu bezeichnen. Der letztere Vorschlag fand allgemeinen Anklang, nur wer der Erfinder des Namens Ester war, hatte man vergessen, bis ich ihn entdeckte.

¹⁾ Z. f. Ch. 1, 274 (1858).

Der erste Band der Kritischen Zeitschrift enthält noch zwei kleine Referate Kekulé's, die ich der Vollständigkeit halber erwähnen will, sie betreffen:

C. A. Wild, *Praktischer Ratgeber*, VII. Aufl. von Prof. Dr. Rudolf Böttger, Frankfurt a. M., Sauerländer¹⁾, 1858:

Ueber ein neues Reagens auf Stickstoffbasen und Anwendung desselben zur Abscheidung von Alkaloiden, von Sonnenschein, Berlin. Ernst Kühn, 1857²⁾.

Ferdinand Enke nahm nicht nur die „*Kritische Zeitschrift*“ in Verlag, sondern einigte sich, wie erwähnt, auf Rat von Kußmaul mit Kekulé über die Herausgabe eines ausführlichen Lehrbuches der organischen Chemie, etwa im Charakter von Charles Gerhardt's „*Traité de Chimie organique*“. Wie weiter oben Reinhold Hoffmann erzählt, begann Kekulé noch in Heidelberg mit der Arbeit an seinem Lehrbuch, dessen erste Lieferung jedoch erst 1860 erschien.

Kekulé erhält den Ruf nach Gent.

Im Herbst 1858 kam Jean Servais Stas aus Brüssel nach Deutschland, um im Auftrag des Belgischen Ministeriums für den durch Mareska's Tod freigewordenen Lehrstuhl der Chemie an der Staatsuniversität zu Gent einen Gelehrten aus der deutschen Schule zu gewinnen. Zunächst richtete Stas sein Augenmerk auf Limpricht, den ersten Assistenten von Wöhler in Göttingen. Aber dann wird Stas von Liebig und von Bunsen als geeigneter durch seine Ausbildung in Paris und London Kekulé empfohlen worden sein. Dazu hatte sich Kekulé durch seine experimentellen und theoretischen Arbeiten bereits einen guten wissenschaftlichen Namen erworben und als Privatdozent vortreffliche Lehrerfolge aufzuweisen. Ein Zusammensein von Stas und Kekulé in Heidelberg brachte die beiden Gelehrten rasch einander näher, sie gefielen sich gegenseitig. Auf Vorschlag von Stas wurde Kekulé nach Gent berufen. Limpricht erhielt 1859 den Lehrstuhl der Chemie in Greifswald.

Kekulé, unternehmungslustig, arm und ehrgeizig, begrüßte den Ruf nach Gent mit Freuden. Aus seinem nachstehenden Dankbrief an Liebig spricht er sich über die ihn in Gent erwartenden Aufgaben aus und empfiehlt seinen verarmten Freund Schiel dringend dem Wohlwollen Liebig's.

¹⁾ Z. f. Ch. 1, 106 (1858); Band II, 880. ²⁾ Z. f. Ch. 1, 107 (1858); Band II, 882.

Heidelberg 17. Oct. 1858.

Geehrtester Herr!

Ich habe wohl kaum mehr nöthig Ihnen mitzutheilen, daß ich zum ordentlichen Professor der Chemie in Gent ernannt und beauftragt worden bin, dort über allgemeine Chemie (unorganische und organische) zu lesen. —

Dagegen fühle ich mich verpflichtet, Ihnen meinen besten Dank für Ihre Empfehlungen auszusprechen, denn ich weiß sehr gut, daß dieselben auf Hrn. Prof. Stas von ganz besonderem Einfluß gewesen sind. Durch Herrn Stas wissen Sie wohl, daß meine Stellung den äußeren Verhältnissen nach sehr günstig ist. Gehalt und Laboratoriumsfonds sind so, daß ich bei meinem Alter wohl damit zufrieden sein kann. Laboratoriums-Unterricht existirt in Gent, wie überhaupt in Belgien, bis jetzt nicht. Die Regierung hat aber die Absicht, denselben nach und nach einzuführen, und hat mir, um dieß zu vermitteln, einstweilen gestattet, Privatschüler in mein Laboratorium aufzunehmen. So ist mir also die schöne Aufgabe geworden, den Unterricht der Chemie in Belgien umzugestalten, und ich muß nur daran zweifeln, ob mir dazu die nöthige Kraft zu Gebote steht. Jedenfalls wird meine verhältnißmäßige Unkenntnis der französischen Sprache in der ersten Zeit wenigstens beträchtliche Schwierigkeiten veranlassen. Indessen hoffe ich, daß diese Schwierigkeiten wenigstens durch guten Willen und Ausdauer überwunden werden können.

Erlauben Sie mir nun, daß ich diese Gelegenheit benutze, um Ihnen von einem anderen Gegenstand zu sprechen.

Bei meiner Zurückkunft von Karlsruhe fand ich einen Brief von Dr. Schiel vor, der darauf berechnet war, mich vor der Abreise nach Karlsruhe zu treffen. Schiel ersucht mich, mit Ihnen über seine Lage zu sprechen und Ihnen dringend an's Herz zu legen, doch wenn irgend möglich etwas für ihn zu thun. Er spricht speciell von einer landwirtschaftlichen Stelle in Weihenstephan. Der arme Mann ist wirklich in bedauerlicher Lage. Durch seitheriges unstetes Leben und dazu noch seine Augenkrankheit aus allen Verhältnissen und jeder Carrière herausgerißen, hält es ihm bei seiner finanziellen Lage natürlich besonders schwer, neue Anknüpfungspuncte zu finden. Und doch wäre es schade, wenn soviel Talent und wenn ein Mann von solchen Kenntnissen und solcher Erfahrung verkommen sollte. Es ist zwar wahr, daß Schiels seitherige Beschäftigung keine volle Garantie dafür bietet, daß er sich Einer Specialität mit voller Kraft widmen werde, indessen weiß ich durch längeres und vielfaches Zusammensein, daß er sich nicht nur nach einem ruhigen Leben, sondern auch nach bestimmter Thätigkeit sehnt. Kurz! ich glaube für seinen guten Willen garantieren zu können, und von seiner Befähigung zu sprechen, habe ich Ihnen gegenüber nicht nöthig. —

Ich bin eben im Begriff meine Angelegenheiten zu ordnen, um möglichst bald nach Gent abreisen zu können, da die Vorlesungen dort schon begonnen haben, und ich versprochen habe, wenn irgend thunlich, im Laufe des November anzufangen.

Mit bekannter Hochachtung wie immer Ihr
dankbar ergebener
Kekulé.

Der Brief Schiels, von dem Kekulé spricht, hat sich erhalten; er ist datiert: Zürich 14. 9. 58, samt noch zwei anderen, aus denen nicht nur hervorgeht, daß Schiel sehr kordial mit Kekulé verkehrte — in dem einen redet er ihn an: „Chère Chimie de l'avenir, Werthestes futurum (in) exactum!“, in einem anderen: „Verehrtester Prototyp“ — sondern, daß Kekulé auch wissenschaftliche Fragen mit ihm besprach. In dem einen Brief, in dem er Kekulé's Fürsprache bei Liebig erbittet, dessen Schüler Schiel war, und seine wirklich traurige Lage schildert, findet sich folgende Stelle:

In Ihrer letzten Abhandlung ist S. 147 — A. 106 — das, was Sie über die Constitutionsformeln sagen, in der Fassung nicht richtig. (Vgl. S. 158, 159.) „Bitte da um ein wenig Vorsicht. Die physikalischen Eigenschaften können viel leisten, aber so viel und chiefly noch dazu, ist zu viel von ihnen verlangt. Sie können am Ende nicht viel mehr als Analogien nachweisen, laßen aber die Endfrage unentschieden. — Wie geht es mit dem opus magnum vorwärts?“

In der Tat war Schiel, wie früher bereits erwähnt, der erste, der auf die „*progressiven*“ oder wie sie Gerhardt in der Folge nannte, „*homologen*“ Reihen aufmerksam machte. In Kekulé's Lehrbuch I, § 142 S. 86/87 heißt es darüber:

„Ein für die Systematik ausnehmend einflußreicher Schritt geschah durch die Erkenntnis der s. g. Homologie.“

„Lehre von den Homologen. J. Schiel machte zuerst 1842 darauf aufmerksam, daß die Radicale der als Alkohole bezeichneten Körper eine höchst einfache regelmäßige Reihe bilden, und daß in den Eigenschaften dieser Körper eine der Zusammensetzung entsprechende Regelmäßigkeit stattfindet.“ Er gab damals die Reihe

$$C_2 H_2 = R.$$

Methyl	1 R + H
Aethyl	2 R + H
—	
Amyl	5 R + H
Cetyl	16 R + H
Cerosyl	26 R + H

„Er hob noch besonders hervor, daß auch die höheren Glieder dieser Reihe dieselbe Siedepunktsdifferenz zeigen (19° für C₂H₂), welche Kopp kurz vorher für die Methyl- und Aethylverbindungen nachgewiesen hatte. Er sprach weiter die Ansicht aus, daß es gewiß noch viele solcher Reihen gäbe.“

Schiel, von 1845—1849 in Heidelberg habilitiert, kam 1858 nach zehnjährigem Aufenthalt in Amerika zurück und lernte Kekulés theoretische Ansichten kennen. Nach Kekulés Weggang sprach er über die Homologie in dem naturhistorisch-medizinischen Verein in Heidelberg¹⁾ und veröffentlichte in den Annalen eine Abhandlung „Zur Geschichte der Homologie und über die physikalischen Eigenschaften homologer Substanzen“²⁾, der ich folgende Stelle entnehme.

„Die progressiven Reihen haben seitdem der Chemie wichtige Dienste geleistet, aber Kekulé ist der erste Chemiker, der in einem Werk über organische Chemie, das demnächst erscheinen wird und wovon er mir den betreffenden Druckbogen vorzulegen die Gefälligkeit hatte, die Entstehung der Reihen auf ihren ersten und wahren Ursprung zurückgeführt hat.“

Nicht erst in der zu jener Zeit noch nicht erschienenen ersten Lieferung seines Lehrbuches hat Kekulé die Ursache der Homologie in der Verkettung der Kohlenstoffatome erkannt, sondern, wie weiter oben bereits hervorgehoben, schon in seiner Abhandlung über die Konstitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs³⁾.

Ueber Schiel und sein späteres Schicksal finden sich Angaben in Kussmauls mehrfach von mir benutzten Aufsatz „Ein Dreigestirn großer Naturforscher in der Heidelberger Universität im 19. Jahrhundert.“⁴⁾ Er enthält folgende Charakteristik Schiels:

„Seine alten Freunde in Heidelberg hatten ihm ein gutes Andenken bewahrt und nahmen ihn freundlich auf, denn er war allezeit gut aufgelegt und reich an Gedanken und Kenntnissen.“ „Aus Schiel hätten sich ganz leicht drei Professoren machen lassen, denn der kenntnisreiche Mann war in einer Person Chemiker, Physiker und Geolog, und er hätte in vier lebenden Sprachen dociren können, da er sie völlig beherrschte.“

Von vielen freundschaftlichen Beziehungen, von einem Kreise naturwissenschaftlicher Kollegen, wie er anregender damals in der weiten Welt nicht wieder zu finden war, mußte sich Kekulé loslösen. Der Abschied von Heidelberg und von Deutschland ist ihm nicht leicht geworden, wenn ihm auch die Universitätsferien und seine unabhängige Stel-

¹⁾ Verhandlungen 1, 176 (1859).

²⁾ A. 110, 141 (1859).

³⁾ Vgl. S. 123.

⁴⁾ Deutsche Revue 27, 184 (1902).



Abb. 37. Heidelberger Gruppenbild. II.

Dietzel.

Kekulé.

Erlenmeyer.

A. K.-Z.

lung gestatteten, oft die geliebte Ruperto Carola aufzusuchen. Besonders durch seinen Freund Erlenmeyer, der sein Laboratorium übernahm, der schon vorher Kekulé's Hörsaal mitbenutzt hatte, der ihn auch in der Redaktion der „Kritischen Zeitschrift“ ersetzte und ihm bei der Korrektur seines Lehrbuches zur Seite stand, hielt er die Verbindung mit Heidelberg aufrecht. In jener Zeit entstand das nebenstehende Bild, das in erster Linie Kekulé zwischen Freunden, links Dietzel, rechts Erlenmeyer, zeigt. Die in zweiter Linie Stehenden konnte mir Reinhold Hoffmann nicht mit Sicherheit angeben, der eine sei ein Italiener, der andere ein Russe, vielleicht Schischkoff.

IV. Genter Zeit.

Gent, eine der bedeutendsten und ältesten Städte Belgiens, die Hauptstadt der Provinz Ostflandern, gelegen an der Mündung der Lys, der Liewe und der Moere in die Schelde wird von einem unregelmäßigen Netz von zum Teil schiffbaren Kanälen und Wasserläufen durchzogen, so daß gegen vierzig durch zahlreiche Brücken untereinander verbundene Inseln entstehen. Höchst malerisch erheben sich inmitten der altertümlichen Gebäude, in kurzem Abstand hintereinander liegend, die frühgotische St. Nikolauskirche, der Belfried, Belfroi genannt, und die Kathedrale St. Bavo, die eine Fülle von Kunstwerken birgt, darunter das Mittelbild des berühmten von J o d o c u s V y t s gestifteten Altarwerkes der Brüder H u b e r t und J a n v a n E y c k und die prächtige Kanzel von L o r e n z D e l v a u x. Auf diesen Herrlichkeiten wird Kekulé's architektonisch geschultes Auge oft mit Entzücken geweiht haben.

An der Genter Universität lag damals die Chemie im Argen. Der verstorbene Professor der allgemeinen Chemie M a r e s k a ¹⁾, ein Genter, ursprünglich Mathematiker, wandte sich der Medizin zu, bis er beauftragt wurde, Chemie zu lesen. Als Assistent stand ihm D o n n y ²⁾ zur Seite, ein durchaus eigenartig entwickelter, erfinderischer Gelehrter, aber mehr Physiker als Chemiker, der die hauptsächlichsten Arbeiten M a r e s k a s ausführte. M a r e s k a und D o n n y änderten den von T h i l o r i e r zur Verflüssigung der Kohlensäure konstruierten Apparat ab, so daß sich diese Operation gefahrlos ausführen ließ, es hätte nicht viel

¹⁾ Daniel Joseph Benoît Mareska, geb. 9. 9. 1803 in Gent, dort den 31. 3. 1858 gest., 1832—1835 beauftragt, die Chemie an der Faculté libre des sciences zu lesen, erhielt 1835 nach der Reorganisation der Universitäten den Lehrauftrag für allgemeine Chemie und 1836 den Titel außerordentlicher Professor. (Vgl. Université de Gand, Liber memorialis Tome II, 30—33: D. J. B. Mareska von Frédéric Swarts.)

²⁾ François Marie Louis Donny, geb. 31. 1. 1822 in Ostende, gest. zu Gent den 26. 10. 1886, wurde 1842 Präparator der Chemie, 1845 Repetitor der Chemie und Physik an der Universität Gent, 1858 außerordentlicher Professor der technischen Chemie. (Vgl. Université de Gand, Liber memorialis Tome II, 131—150: François Donny von Maurice Delacre.)

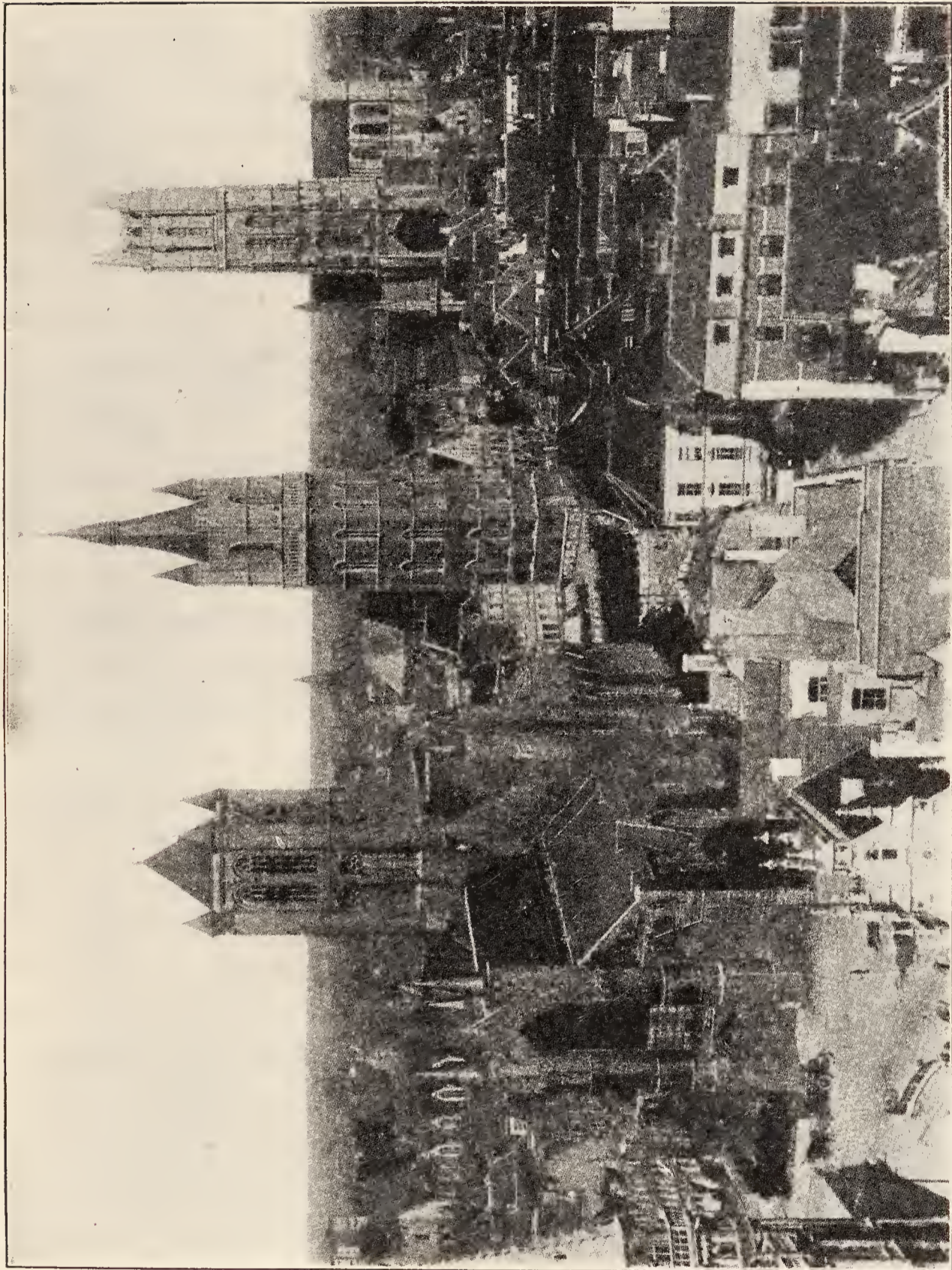


Abb. 38. Gent.

St. Nikolauskirche.

Belfroi.

St. Bavo.



Abb. 39. Jean Servais Stas.
A. K.-Z.

gefehlt, daß ihnen die erste Beobachtung der Verflüssigung der Luft in dem Manometer ihres Apparates geglückt wäre¹⁾.

Dann erfanden M a r e s k a und D o n n y²⁾ einen Apparat zur Darstellung von Kalium, dessen Dampf sie in einer flachen, eisernen, zweiseitigen Vorlage verdichteten; Versuche, die H e n r y S a i n t - C l a i r e D e v i l l e³⁾ für die Darstellung der Alkalimetalle von größtem Nutzen waren und deren Wert er rühmend anerkannte. Ueber D o n n y s Ofen zur Verbrennung organischer Substanzen ist in anderem Zusammenhang zu berichten.

Leider war D o n n y zum akademischen Lehrer sehr wenig geeignet, allein er erfreute sich in hohem Maße der Sympathie seiner Landsleute, die in ihm den gegebenen Nachfolger M a r e s k a s sahen. Das belgische Ministerium R o g i e r, von S t a s vortrefflich beraten, entsprach dem nicht, sondern berief Kekulé und ernannte D o n n y zum außerordentlichen Professor der technischen Chemie, so daß er in seiner Stellung von Kekulé unabhängig war.

Indem S t a s die Berufung von Kekulé durchsetzte, erwies er Belgien den größten Dienst. Aber die Genter Studentenschaft sah das zunächst nicht ein; sie war über die Berufung eines Deutschen unter Zurücksetzung eines belgischen Landsmannes empört und hatte die feste Absicht, dem Fremdling seine Stellung zu verleiden. Daß es Kekulé schon in seiner ersten Vorlesung gelang, diese Stimmung zu seinen Gunsten zu wenden, werden wir demnächst hören. Wie zweckmäßig aber die Berufung eines tüchtigen Chemikers aus L i e b i g s Schule war, geht unter

¹⁾ Vgl. „Note sur la liquifaction des gaz“ par F r. D o n n y, Bull. Acad. Royale Belge [2] 45, 85—87 (1878).

²⁾ Mémoires de l'Acad. Belg. Royale. Tome XXVI (1851): Recherches sur l'extraction du potassium, par M. M. J. M a r e s k a et F r. D o n n y (26 Seiten, 1 Tafel).

³⁾ Ann. chim. phys. [3] 43, 1 (1855).

anderem aus der humorvollen Beschreibung hervor, die Kekulé seinem befreundeten Karlsruher Kollegen Weltzien von dem Apparatschatz des M a r e s k a schen Laboratoriums machte.

Die Berufung Kekulés nach Gent führte ihn aus der süddeutschen Universität fort, in der seit Jahren das regste wissenschaftliche Leben pulsierte; die gerade wieder diē Augen der ganzen wissenschaftlichen Welt durch die Entdeckung der Spektralanalyse von K i r c h h o f f und B u n s e n auf sich gezogen hatte. Dagegen war Gent eine stille Universität, von der man wenig genug im Ausland hörte. Kekulés deutsche Freunde bedauerten es denn auch aufrichtig, daß ihm keine deutsche Lehrkanzel der Chemie anvertraut wurde. „B u n s e n ließ Kekulé ruhig ziehen“, erzählt B a e y e r ¹⁾ vorwurfsvoll, „als er 1¹/₂ Jahre später von S t a s nach Gent berufen wurde.

Allein für unsere Wissenschaft und auch für Kekulé selbst war seine Berufung nach Gent keineswegs unvorteilhaft. Kekulé, jung, feurig, der französischen und englischen Sprache mächtig, der berühmte Reformier unter den deutschen Chemikern war wie kein anderer seiner damaligen Fachgenossen geeignet, die wissenschaftlichen Beziehungen der französischen und englischen Chemiker mit seinen deutschen Kollegen zu vermitteln.

In der ersten Hälfte des November 1858 kam Kekulé in Gent an. Ueber die Eindrücke, die er an der Stätte seines neuen Wirkungskreises empfing, spricht sich Kekulé in einigen kurz nach seiner Ankunft an Weltzien gerichteten Briefen aus. Die Schwierigkeiten, die Kekulé in Belgien entgegentraten, schildert er Weltzien in seiner munteren, oft sarkastischen Weise in einem Schreiben, das diesen Abschnitt einleiten mag:

Gent 4 Dec. 1858.

Werthester Freund und Gönner!

Seit drei Wochen bin ich hier und bin jetzt endlich so weit wenigstens eingewöhnt und eingerichtet, daß ich daran denken kann, ein Lebenszeichen von mir zu geben. So soll denn meine erste Epistel in's Heimathland an Sie gerichtet sein; weil es mir ein wahres Bedürfniß ist, über die hiesigen Universitäts- und Laboratoriums-Mißverhältnisse zu schimpfen und weil ich dafür keinen würdigeren und kompetenteren Hörer weiß, als Sie, der Sie im Besitz des beneidenswerthesten aller Laboratorien sind.

Nach meiner Ankunft habe ich 14 Tage die Stadt durchlaufen, um ein Logis zu finden, was hier sehr schwer ist, weil man weder in der Zeitung anzeigt noch

¹⁾ A d o l f v. B a e y e r s Gesammelte Werke. I. „Erinnerungen aus meinem Leben.“ S. XII.

an den Häusern anschlägt; die Häuser sind eben nicht zum Bewohnen eingerichtet, wenigstens die Logis nicht zum Vermieten, ebensowenig wie die Oefen zum Heitzen. (Sie heitzen nur des Nachbars Wand und ich habe neulich wirklich gesehen, daß Jemand, vermuthlich um sein Zimmer zu heitzen, einen Ofen auf den Vorplatz gestellt hat) etc. Der Glanzpunkt von allem aber ist die Universität und in ihr das Laboratorium, das zu allem eher eingerichtet ist als zum Arbeiten.

Die Universität ist äußerlich ein Palast, innerlich aber Nichts als Mangel an Raum. So zwar, daß das Chemische Departement mit einem Saal als Laboratorium (8 Meter lang und eben so breit), einem etwas kleineren für Präparate und einem Zimmer für den Professor und die Wagen noch verhältnißmäßig gut bedacht ist. Neben mir haust Prof. Poelman mit seinen Schülern der Anatomie in förmlichen Bodenkammern; auf der anderen Seite geht es der Mineralogie ebenso; vom Fenster aus hat man die Aussicht auf eine Art von Hundestall, ein finsternes Loch, in welchem die Schüler der école du génie in chemischen Manipulationen unterrichtet werden, dicht daneben sind noch ebensolche aus Gesundheitsrücksichten jetzt endlich verlassene Räume, in welchen bis vor kurzem noch Schule gehalten wurde, obgleich man sie bei uns zu Land (ich meine bei Ihnen) für zu feucht halten würde, um sie als Holzstall zu verwenden.

Im Inneren des Laboratoriums habe ich alles in schönstem Zustand, d. h. blank geputzt und in herrlicher Ordnung angetroffen und habe seitdem die Ursache davon darin gefunden, daß der Diener darauf dressirt ist, Alles, mit dem man gerade arbeitet, wegzuräumen. Die Sammlung erscheint äußerlich ebenso. Rings an den Wänden herrliche Glasschränke, mit mannigfachen veralteten Apparaten und mit Präparatengläsern von hunderterlei Format angefüllt. Unter den Präparaten aber ist (einen vereinzelt Krystall von NiO, SO₃, etwas Silicium und circa 1 Kilo Kalium abgerechnet) Nichts in auch nur einigermaßen brauchbarem Zustand. Die Apparate beschränken sich auf 1 Soleil's Saccharometer, einen zerbrochenen Thilorier (Modifikation Mareska und Donny) und einen noch nicht montirten Regnault — einen Mühlstein und 2 Trommeln zum Beuteln des Mehls nicht zu vergessen. In Glas ist ebenfalls schöner Vorrath: Trichter von 12° Winkel, kein einziger Kolben oder Kochglas, circa 6 Bechergläser die Mareska vor x Jahren „von einer Reise“ mitgebracht hat und die man seitdem aus heiliger Scheu nie gebraucht, vielmehr als Raritätstücke in der Sammlung aufbewahrt. Reagensröhren fand sich eine vor — ich gedenke sie in ein zoologisches Museum zu stiften — dagegen gelang es uns, in der Stadt noch 11 aufzukaufen. Von Lampen kennt man hier nur die kleinen Glaslampen; ein Korkbohrer und eine Korkzange haben allgemeines Staunen erregt. Da wirft sich denn doch wohl die Frage auf: was, wie, wo und wann haben die Leute hier gearbeitet? Freilich ist durch den schleppenden Geschäftsgang Alles und namentlich die Ankäufe möglichst erschwert. Da muß erst dem Administrateur-Inspecteur ein Kostenvoranschlag eingereicht werden, der Kaufmann oder Handwerker muß seine Rechnung in 4facher Copie einreichen, darunter eine auf Stempelpapier etc. — Alles in „gesetzlichem“ Gang, wunderschön geregelt, aber sehr unpraktisch. — —

In ähnlicher Tonart ließe sich noch Stunden lang fort singen, da ich aber Niemand zumuthen kann, einer solchen Katzenmusik zuzuhören, breche ich ab. —

Unter der verschiedenen kleineren Verbesserungen, die ich in nächster Zeit einführen will, befindet sich auch die Einrichtung von Gas. Ich nehme mir daher die Freiheit, Sie um Ihren Rath und um Mittheilung Ihrer Erfahrungen zu bitten. Die Gasfabrik gibt hier während des Tages keinen Druck, schließt vielmehr vollständig ab. Es ist also wohl nöthig einen Gasometer bauen zu lassen. In Lüttich benutzt man einen Aspirationsapparat von ähnlicher Einrichtung wie die Gasuhren. Die Sache scheint mir aber bedenklich. Ich fürchte, daß die Menge Gas, die man aus den Röhren der Stadt saugen kann, nicht hinreicht und daß man überdieß Gefahr läuft, Luft zu saugen. Bitte, theilen Sie mir Ihre Ansicht darüber mit und fügen Sie bei, wieviel Gas durchschnittlich pro Platz und Schüler verbraucht wird.

Ich nenne die Gasreinrichtung noch eine von den kleineren Verbesserungen. In dieselbe Kategorie gehört auch noch die Einrichtung für fließendes Wasser an den Arbeitsplätzen vermittelt eines vollzupumpenden Reservoirs. An größeren Verbesserungen und besonders Vergrößerung des Locals, so daß auch Laboratoriumsunterricht eingeführt werden kann, ist vorerst nicht zu denken. Zunächst muß nur dafür Sorge getragen werden, daß die Vorlesung wenigstens so gut zu Stande kommt als es meiner geringen Persönlichkeit möglich ist; das Laboratorium wird nur für Privatuntersuchungen, nicht für Unterricht hergestellt. Seit heute ist im Laboratorium schon ziemliche Thätigkeit, Kündig ist seit 3 Wochen bereits hier, Baeyer ist gestern angekommen und hat heute schon zu arbeiten angefangen.

Gestern und vorgestern war auch Stas hier auf Besuch. Ich hatte ihn gebeten herzukommen, um von dem Jammerzustand Kenntniß zu nehmen und seinen Freunden im Ministerium gelegentlich die Melodie wieder vorzupfeifen, die ich zu singen angefangen. Wir wollen den Herrn schon die Ohren vollschreien. An Stas habe ich in der Beziehung eine treffliche Stütze; sein Einfluß auf das Ministerium ist ebenso groß wie seine Bekanntschaften ausgedehnt; seine Zähigkeit aber übertrifft beides.

Stas hat mir übrigens Einen bösen Streich gespielt. Er hat eine ganze Sammlung von Zeitungen, die man ihm zugeschickt hatte und in denen er mit ganz besonderer Zartheit behandelt war, verbrannt. So bin ich also leider nicht im Stand, Ihnen eine größere Anzahl solcher Zeitungsartikel zuzusenden, wie ich es Ihnen versprochen. Ich werde indeß aus den circa 20, die in meinen Händen sind, einige auswählen und Ihnen zuschicken. Die saftigsten sind leider nicht in meinem Besitz.

Da ich Ihnen unmöglich zumuthen kann, noch länger mein Geschreibsel zu lesen, theile ich Ihnen nur noch mit, daß ich meine Vorlesungen seit voriger Woche begonnen und bereits 4mal gelesen habe. Ich kann nicht gerade sagen, daß ich selbst sehr befriedericht gewesen; indessen wissen Sie, daß für mich Zufriedenheit der Tod. In der ersten Vorlesung verführten zu Anfang und zu Ende die Zuhörer einen Skandal wie die Bevölkerung des Paradieses bei uns es thut, wenn die Pepita tanzt; während der Vorlesung aber sperrten sie die Mäuler auf, daß es ein wahres Vergnügen war.

Mit herzlichem Gruß und mit der Bitte mich Ihrer Frau Gemahlin und gelegentlich Bunsen bestens zu empfehlen

Rue des Champs 72
Gand.

Ihr ergebenster
Kekulé

Der vorstehende Brief zeigt, daß im Genter Laboratorium Alles erst für die wissenschaftliche Arbeit zu beschaffen war. Mit vertrauensvoller Zuversicht rechnete Kekulé auf die einflußreiche Befürwortung seiner Anträge von S t a s. Von den Heidelberger Freunden und Fachgenossen waren ihm anfänglich der wohlhabende K ü n d i g, das „Dickes'chen und B a e y e r s gefolgt. Für die zielbewußte Arbeitsfreudigkeit B a e y e r s ist es kennzeichnend, daß er in den fremden und dürftigen Genter Verhältnissen den Tag nach seiner Ankunft bereits seine wissenschaftlichen Experimentalarbeiten beginnt.

Die beiden Schüler und Freunde erleichterten Kekulé den Aufenthalt in der Fremde, das Eingewöhnen in die neuen Verhältnisse. Auch mit seinem nächsten Fachgenossen F r a n ç o i s D o n n y wußte Kekulé sich bald auf einen guten Fuß zu stellen.

Die französisch gesinnten Belgier hatten S t a s heftig angefeindet, daß er die Berufung eines Deutschen auf den Genter Lehrstuhl als Nachfolger M a r e s k a s empfohlen und durchgesetzt hatte. Das Mißfallen äußerte sich nicht nur in heftigen, vorwurfsvollen Zeitungsartikeln S t a s gegenüber, sondern auch durch eine der Belgischen Regierung bekannt gewordene feindselige Stimmung der Studenten. So hatte R o g i e r durch die Entsendung von Geheimpolizisten Fürsorge getroffen, Kekulé in der ersten Vorlesung vor den Ausbrüchen der erregten studentischen Jugend zu schützen. In der Tat war der ruhestörende Lärm der Zuhörer bei Beginn der Vorlesung, wie mir Kekulé erzählte, betäubend. Aber als Kekulé, ohne sich beirren zu lassen, fortfuhr, seine sorgfältig vorbereitete Vorlesung in französischer Sprache mit wohl gelungenen Experimenten ausgestattet, zu halten, da glätteten sich die Wogen des studentischen Mißfallens und am Ende der Vorlesung überschüttete ihn dieselbe akademische Jugend mit wahrlich verdientem Beifall. Von da an gehörte Kekulé zu den beliebtesten akademischen Lehrern Gents. Zugleich hatte er durch diesen glänzenden Erfolg auch den Minister R o g i e r¹⁾ völlig für sich gewonnen. Nach einer Aeußerung in einem der ersten Briefe, den S t a s an Kekulé richtete, hatte Kekulé übrigens

¹⁾ R o g i e r, geb. 12. Aug. 1800 zu St. Quentin in Frankreich, kam im 12ten Jahre nach Lüttich, studierte Jura und betätigte sich 1830 in der belgischen Revolution, in den Septemberkämpfen in Brüssel. Mehrfach in verschiedenen Ministerien, kam er 1857 mit F r è r e O r b a n an die Spitze der liberalen Regierung, zuerst als Minister des Innern und vom Oktober 1861 ab als Minister des Aeußeren, was er noch war, als Kekulé 1867 Gent verließ.

Rogier schon früher für sich einzunehmen gewußt. Durch die Güte des damaligen Ministerpräsidenten von Belgien, Rogier“, erzählte Kekulé, „erhielt ich hinter dem Rücken des Kuratoriums“ — der Administrateur ist gemeint — „die Mittel zur Errichtung eines kleinen Laboratoriums.“ (Band II, 951.)

Nicht viel später als Kekulé im Verein mit mehreren Heidelberger Freunden die „Kritische Zeitschrift“ begründete, gab Wurtz in Paris das „Répertoire de chimie pure“ heraus im engen Anschluß an das „Répertoire de chimie pure et appliquée“ von Barreswil. Der Gedanke eines „Recueil de chimie“ stammt von Thénard.

Die beiden Zeitschriften, die von Wurtz und die von Barreswil, traten in innige Beziehung zu der im Jahre 1858 in Paris sich bildenden chemischen Gesellschaft und trugen deshalb auch auf dem Titelblatt die Ueberschrift „Société chimique de Paris“. Das Bedürfnis nach einer über die Fortschritte der Chemie berichtenden Zeitschrift hatte schon Charles Gerhardt empfunden und vom Jahre 1845 an mehrere Jahre hindurch eine Zeitschrift unter dem Titel „Comptes rendus des travaux de chimie“ erscheinen lassen.

Kekulé war von seinem Studienaufenthalt in Paris her mit Wurtz befreundet, der Kekulés Bewerbung um die Professur der allgemeinen Chemie in Zürich 1854 durch ein Zeugnis unterstützt hatte. Er zeigte Wurtz seine Berufung nach Gent an, der ihm in folgendem Brief Glück wünschte und ihn zur Mitarbeit an dem Répertoire de chimie pure einlud:

Mon cher Monsieur Kekulé

J'ai reçu il y a quelque temps la lettre dans laquelle vous m'annoncez votre nomination comme professeur à l'université de Gand. Je vous en félicite bien vivement, j'en félicite aussi le pays qui vous appelle à son service.

L'object de ma lettre est de vous demander si vous êtes toujours dans l'intention d'être un de nos correspondants pour notre „Répertoire“ et dans le cas où vous le voudriez, ce que j'espère, si vous voulez figurer comme correspondant „pour la Belgique“ ou pour „l'Allemagne“. La chose n'est pas indifférente au point de vue de votre position en Belgique. Je m'explique. Si vous avez reçu, comme je le pense les premiers numéros du Répertoire, vous avez dû voir que nos correspondants sont affertés chacun à un pays. Cela fait bien pour le public. — Eh bien je vous demande si vous voulez être notre correspondant pour la „Belgique“. — Cela est une pure question de forme; car il est bien entendu que nous recevions de vous avec plaisir toute espèce d'articles critiques, même sur des travaux entrepris en Allemagne. Si vous avez les loisirs nécessaires, pour nous en envoyer un de temps en temps, il paraîtra avec votre signature. — Sinon nous serons encore heureux d'avoir pour notre entreprise l'appui de votre nom.

Stas m'a écrit il y a quelques jours et m'a donné quelques détails sur votre position. Elle ferait envie à beaucoup de professeurs français. Mais vous êtes à la hauteur de cette belle position. — J'ai lu avec grand plaisir le travail de votre élève M. Baeyer auquel je vous prie de transmettre mes compliments.

votre bien dévoué

Ad. Wurtz

Paris 9 Déc. 1858.

27 rue St. Guillaume

Kekulé hatte die ersten Lieferungen des Répertoire erhalten und fand in der ersten Nummer als erste Abhandlung aus dem Gebiete der organischen Chemie einen Bericht¹⁾ von Ad. Wurtz über die Abhandlung „Sur la constitution et les metamorphoses des combinaisons organiques et sur la nature chimique du carbone, par M. A. Kekulé“²⁾.

Gegen Ende seines Berichtes sagt Wurtz: „Les développements qui précèdent suffisent pour montrer la manière dont M. Kekulé fait intervenir l'idée de la basicité des atomes (1) dans les conceptions relatives à la constitution des composés organiques.“ etc.

Die Anmerkung (1) rief Kekulé's Widerspruch hervor und soll daher wiedergegeben werden:

„(1) Cette idée n'est pas nouvelle dans la science. M. Williamson, M. Odling (Quarterly journal of the chemical Society, T VII p. 1) moi-même (Ann. de Chimie et de Phys, 3^e série T. XLIV, p. 306 et suiv.), l'avons exprimée nettement il y a déjà plusieurs années.

„Je ne crois pas me tromper en admettant que mes derniers travaux sur la synthèse d'alcools polyatomiques ont donné à cette idée la confirmation expérimentale qui leur manquait. L'existence démontrée par moi de radicaux polyatomiques en chimie organique prête en effet un appui solide à l'idée d'*éléments* polyatomiques. Au reste M. Kekulé reconnaît lui-même dans son Mémoire que mes travaux ont servi de point de départ aux vues qu'il a développées. A. W.³⁾“

In seiner Antwort auf den eben mitgeteilten Brief von Wurtz wendet sich Kekulé gegen die Stellung, die ihm Wurtz zu der „Idee der Basicität“ der Atome in der zitierten Anmerkung anweist. Eine Abschrift dieses Briefes — Einsicht in den Originalbrief verdankte ich 1907 Prof. Haller in Paris — fand sich im literarischen Nachlaß von Kekulé mit der Bemerkung: „Brief an Wurtz 15. 2. 59 (Copie exacte)“; ein Beweis, wie großen Wert Kekulé auf seine Ausführungen legte. Er lautet:

Werthester Herr Wurtz!

Gand 15. Fevrier 1859.

Ihren werthen Brief vom 9. Dec. habe ich etwas lange ohne Antwort gelassen, weil ich immer hoffte, zu Anfang dieses Jahres einmal nach Paris kommen zu können. Ich werde dieß leider vor Ostern jetzt nicht mehr ausführen können.

¹⁾ Rep. de chimie pure 1, 20—24 (1858).

²⁾ A. 106, 129 (Mai 1858); Band II, 97. ³⁾ Rep. de ch. pure 1, 24. Anm.

Den sehr ehrenden Vorschlag, den Sie mir machen, an Ihrem Répertoire mitzuarbeiten, nehme ich mit Vergnügen an. Ich werde zwar voraussichtlich in der allernächsten Zeit nicht im Stande sein, Ihnen Beiträge zu liefern. Indessen bin ich schon jetzt soweit eingewöhnt, daß ich in Kurzem sicher Zeit finde, Ihnen von der einen oder der anderen Arbeit einen kritischen Auszug zuzusenden. Belgien allein wird zwar voraussichtlich wenig Material liefern und doch geht es nicht wohl anders an als daß Sie mich als Mitarbeiter für Belgien auf den Titel setzen.

Ich benütze die Gelegenheit, um ein paar Worte beizufügen in Betreff der Anmerkung, die Sie in Ihrem Répertoire zu meiner Abhandlung gemacht haben. Es liegt zwar durchaus nicht in meiner Absicht, über diesen Gegenstand Prioritätsstreitigkeiten anzufangen, aber ich halte es für geeignet, Sie persönlich an ein paar Stellen aus meinen früheren Abhandlungen zu erinnern.

Liebigs Annalen XC S. 310 „Wie man dies bei der z w e i b a s i s c h e n N a t u r des Schwefels nicht anders erwarten konnte“¹⁾ und ibid S. 314 „Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise vielmehr wirkliche Thatsache, daß 1 Atom Wasser zwei Atome Wasserstoff und nur ein Atom Sauerstoff enthält, und daß die Einem untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 theilbar ist, während der Schwefel, wie der Sauerstoff selbst, z w e i b a s i s c h ist, so daß 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor.“

Diese Stellen sind älter als die von Ihnen citirte Abhandlung über das Glycerin; die Originale sind: Proceedings of the Royal Society 6. April 1854 und Liebigs Annalen Juniheft 1854²⁾, sogar der von Ihnen in den Annales de chimie gegebene Auszug³⁾ ist noch einige Monate früher als die von Ihnen citirte Abhandlung. Wenn also die Ansicht über die Basicität der Atome vor mir von Jemand ausgesprochen worden ist, so war dies sicher nicht in der von Ihnen citirten Abhandlung. Ihre schönen Untersuchungen über die Glykole sind aber noch neuer; sie können also ebensowenig meinen Ansichten als *point de départ* gedient haben, und habe ich nur auch anerkannt, daß die w e i t e r e E n t w i c k l u n g meiner Ansichten erst durch Ihre Entdeckungen möglich wurde.

Was die Ansichten von Williamson und Odling und namentlich die von Ihnen citirten Abhandlungen dieser angeht, so erkenne ich gerne an und habe es auch in meinen Publicationen gethan, daß die geistreichen Betrachtungen dieser Chemiker den Ausgangspunkt für meine Ansichten bilden. Ob aber in diesen Abhandlungen die Idee der Basicität der Atome, s o w i e w i r s i e j e t z t a u f f a s s e n , klar (nettement) ausgesprochen ist, lasse ich dahingestellt. Mir will es eigentlich nicht so scheinen, ich glaube, wenn man soweit zurückgehen will, so kann man getrost schon Laurent und Gerhardt für Urheber dieser Idee halten.

¹⁾ Proc. Royal Soc. 7, 37. April 5, 1854, Kekulé irrt sich um einen Tag, eingelaufen ist die Mittheilung (received) am 5. April, die Sitzung war am 6. April unter dem Präs. von Thomas Graham. (Band II, 54.)

²⁾ Liebigs Annalen, 90, 310, Heft III ausgegeben den 13. Juli 1854. Kekulé irrt sich um einen Monat. (Band II, 57.)

³⁾ Ann. chim. phys. [3] 42, 240 (October 1854). In diesem Auszug fehlen die charakteristischen theoretischen Ausführungen Kekulés gänzlich, die die Idee der Typen darlegten; sie waren also offenbar ohne Eindruck auf Wurtz geblieben.

Odling ist übrigens der Urheber der Theorie der intermediären Typen, die Weltzien jetzt mir zuschreibt. Ich habe in der Sache nichts weiter gethan, als die Ansichten allgemein ausgedehnt, die Odling zuerst für die Unterschweifelige Säure aussprach und die Williamson dann auf das Chlorschwefelsäurehydrat anwandte.

Es würde zu weit führen, hier nachzuweisen, welcher Theil meiner Ansichten vorher von Williamson und von Odling schon ausgesprochen worden ist und in welchen Punkten wir abweichen. Es gibt sich vielleicht später Gelegenheit, die Geschichte dieser ersten Entwicklung unserer jetzigen Theorie festzustellen.

Wenn es Ihnen geeignet scheint, diese Bemerkungen zu veröffentlichen, so gebe ich dazu Vollmacht. Ich bestehe indessen in keiner Weise darauf. Ich werde grundsätzlich öffentliche Prioritätsstreitigkeiten vermeiden, so lange es nur irgend thunlich ist.

Mit freundschaftlichem Gruß

72 Rue des champs.

Ihr ergebener Aug. Kekulé.

Bei der Bedeutung, die Kekulé diesem Schreiben beilegte, habe ich den Hauptteil der „copie exacte“ als Facsimile gewählt.

Wir werden in dem nächsten Abschnitt eine aus dem Jahre 1884 stammende, sonst noch nicht veröffentlichte Auseinandersetzung Kekulé's kennen lernen, wo er ganz in der in diesem Brief schon 1859 niedergelegten Art seinen Anteil an der Entwicklung der „Idee der Basicität der Atome“ darlegt (vgl. S. 554).

Die freundschaftlichen Beziehungen von Wurtz zu Kekulé wurden dadurch nicht gestört. Waren doch die Ausführungen Kekulé's so einleuchtend, daß Wurtz ihre Berechtigung in dem nächsten Brief sofort zugab:

Mon cher Monsieur Kekulé

Un mot pour vous remercier de votre lettre et des remarques que vous me communiquez au sujet de l'histoire de la doctrine des éléments et radicaux polyatomiques. J'en ferai mon profit et je vous assure que si j'avais connu les 2 passages de votre mémoire je me serais abstenu d'écrire la petite Note à laquelle vous faites allusion. Au reste je suis content d'être édifié à cet égard et comme je ne désire rien tant que de rendre justice à tout le monde et à plus forte raison à vous qui n'êtes pas, il s'en faut, au niveau de tout le monde, je citerai ces passages dans une Note de mon Mémoire qui paraîtra dans le Cahier d'Avril des Annales. — Je serais heureux de recevoir de vous quelques articles pour notre Répertoire quand vos occupations vous permettront de vous livrer à ce genre de travail. Votre cours doit vous donner beaucoup de mal dans ce moment; mais pour vous ce ne sera qu'une habitude à prendre et vous la prendrez vite.

Votre bien dévoué

Ad. Wurtz.

Paris 7. Mars 1859

Die Anmerkung, in der dann bald darauf Wurtz der Reklamation Kekulé's Rechnung trägt, findet sich in der ausgezeichneten Abhandlung von Wurtz „Mémoire sur les Glycoles ou Alcools diatomiques.“ Ann.

Ich kann Ihnen die Gelegenheit nicht mehr zum Ausdruck
bringen, in Betreff der Bemerkung die Sie in Ihrer
Berichte zu meiner Behandlung gemacht haben.
So ist es nun möglich, in meiner Absicht über
dieses Geschäft irgend etwas zu schreiben, und
sagen; aber ich habe es für zwecklos für gewöhnlich
auf ein ganz Neues mich nicht fortzusetzen. Ich habe
aufgegeben zu schreiben.

Lieber Amalen. TC. 309. "Mir man hat bei der quantitative
Naher des Prinzipiel nicht anders vorzutreten können".
S. 314 ff. N. aber nicht von Methylind. in der Pflanzenwelt
in einem solchen Maßstab, dass 1 Atom Wasser, 2 Atome
Wasserstoff und eines 1 Atom Kohlenstoff enthält, sind die
einigen in der Natur. Ich habe diesen Stoff experimentell
durch Chlorid von Silber, und durch die Analyse,
von der Kohlenstoff 16, quantitative N, 16, 16, 16, 16, 16
quantitative N 2 Atome Chlor."

Die neuen sind aber mit der neuen Methode der
Lage über das Glycolin. In der Natur sind: Proceedings of
the Royal Soc. 6 April 1854, in Liebig's Annalen. Juni 1854; sowie
die neue Methode in der Annalen de Chemie gegeben. Ich
mag einige Mängel finden als die neue Methode der
Behandlung. Wenn ich die Ansicht über die Bestandteile der
Methode von mir von demselben mitzuteilen
wäre, so war dies nicht in der neuen Methode
offenen Methode. Und können unterirdische oder
die Glycolin sind aber noch nicht, für können nicht
einige meine Ansichten mit podat de depart werden
haben und habe ich mich nicht mehr begeben, das Sie
meiner früheren Ansichten mit der
Ihre Ansichten möglich sind.

Mit der Abhandlung von W. Williamson und

von Odling verlangt, so ist es auch die gewöhnliche Ansicht
in uns in diesem Gebiet (Kohlensäure) gehalten, mit der gewöhnlichen
Betrachtung der Eigenschaften des Kohlensäuregas (sich
nicht auflösen) verbunden. Ob aber in diesem Abhandlung
die Idee der Löslichkeit des Kohlenstoff, so wie wir sie jetzt auffassen
sich (resten) nicht schon in der Natur ist, oder ob sie
nicht ursprünglich nicht so allgemein und in der Natur
man die so weit zurückgehen muss, so kann man sich schon
hacient und Erhardt für Kohlenstoff diese Idee betrachten.

Odling ist überhaupt die Kohlenstoff der Theorie der Kohlenstoff
den Typen, die Wetzstein soll uns vortragen. In der in der
Natur nicht mehr getrennt als die Kohlenstoff alle zusammen.
eigentlich, die Odling wird für die Kohlenstoff der Kohlenstoff
mit Wasser und die Wetzstein kann auf der Kohlenstoff
hydrat zusammen.

Es ist nicht zu weit führen hier zusammen zu setzen weil
meines Ansichten noch von Wetzstein und von Odling
den nicht zu weit führen ist und in welchem Punkte ich
abweichen. Es ist in der Natur die Kohlenstoff der Kohlenstoff
dies ist die Kohlenstoff der Kohlenstoff Kohlenstoff
festzustellen.

Man kann die Kohlenstoff der Kohlenstoff der Kohlenstoff
in der Kohlenstoff der Kohlenstoff der Kohlenstoff. In
dieser in der Kohlenstoff der Kohlenstoff der Kohlenstoff, die Kohlenstoff
grundständig Kohlenstoff der Kohlenstoff der Kohlenstoff
soll man wissen, so kann man mit Kohlenstoff ist. —
Kohlenstoff der Kohlenstoff der Kohlenstoff.

chim. phys. [3] 55, 470 (1859) und lautet: „En donnant récemment (*Répertoire de chimie pure*, tome 1, page 24) quelques indications historiques sur la théorie des éléments et des radicaux polyatomiques j'ai oublié de mentionner, avec les noms de MM. Williamson et Odling celui de M. Kekulé. Je dois faire remarquer ici que dans son Mémoire sur l'acide thiacetique (*Annalen der Chemie und Pharmacie* tome XC, pages 314 et 315; 1854) ce dernier chimiste a insisté sur la nature bibasique du soufre.“

Durch diese Ergänzung der Zitate seiner früheren Anmerkung hatte Wurtz seine dort geltend gemachten Ansprüche nur implicite zurückgenommen. Wie sehr man in Frankreich geneigt war, Wurtz als Haupt der neuen Schule anzusehen, geht unter anderem aus einem in der *Revue des deux mondes*, Tome 82, page 298 vom 15. Juillet 1869 erschienenen Aufsatz von Edgar Saveny hervor, betitelt „Histoire des sciences — l'Evolution des doctrines chimiques depuis Lavoisier.“ Auf diese Schrift wurde ich durch eine Reihe von Stellen aufmerksam gemacht, die sich Kekulé daraus abgeschrieben und zu den beiden obigen Briefen gelegt hatte: vgl. S. 298, 311, 320, 325.

Auf dem Titelblatt des zweiten Bandes des „*Répertoire de Chimie pure*“ wurde Kekulé so lange es bestand, unter den Correspondenten angeführt, also nicht als Mitarbeiter für ein bestimmtes Land.

Die unvollkommenen Einrichtungen seines Laboratoriums, die Vorbereitungen für seine in französischer Sprache zu haltenden Vorlesungen und vieles andere erschwerten Kekulé die Ausführung von Experimentalarbeiten, daher widmete er alle seine Zeit seinem Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen.



Abb. 40. Adolph Wurtz.
A. K.-Z.

Der folgende Brief an E r l e n m e y e r gewährt einen guten Einblick, wie Kekulé's Leben damals in Gent verfloß und wie er seine Zeit einteilte.

Gent, 29. Jan. 59.

Lieber Erlenheimer!

Sie machen es wie ich und schreiben nicht! Aber wahrlich Sie haben weniger Berechtigung; es sei denn, daß bei Ihnen etwas Außergewöhnliches vorgefallen, was ich nicht hoffen will. Bei mir, der ich immer noch in etwas außergewöhnlicher Lage bin, ist es eher verzeihlich; aber bei Ihnen? und daß Sie gar einen Brief, den Baeyer, zum Theil im Auftrag der hiesigen Compagnie Ihnen zu Anfang December schrieb, ohne Antwort gelassen! Das ist doch stark.

Indessen o Langmuth! Ich verzeihe Ihnen. Sie kennen die Schlechtigkeit meines Charakters. Wenn ich von Jemanden etwas will, verzeihe ich ihm alle seine früheren Sünden. So sei auch Ihnen verziehen.

Ich will nämlich etwas von Ihnen! Das heißt ich wag mir zu erlauben, Sie zu bitten, Sie möchten doch etc. —

Ich schicke Ihnen mit diesem Briefe die beiden schon zur Zeit meiner Abreise von Heidelberg gedruckt gewesenen Correcturbogen mit der Bitte, sie nochmals (1te Revision) in Bezug auf Unebenheiten, Schwindel etc. durchzulesen und sie dann direct an Enke zu senden. Ich werde an Enke schreiben, damit dieser Ihnen diese zwei Bogen, zur z w e i t e n Revision zuschickt. Ich selbst leiste darauf Verzicht, sie nochmals zu sehen. Für spätere Bogen werde ich Enke ersuchen, die erste Revision direct an Sie zu schicken; Sie corrigiren Unebenheiten und schicken an mich; ich schicke an Enke und dieser dann die zweite Revision n u r an Sie.

Ich motivire die Unverschämtheit dieser meiner Zumuthung nicht weiter. Wenn ich mich nicht in Ihnen geirrt habe, werde ich auch so verstanden.

Sie sehen daraus, daß am Lehrbuch wieder gearbeitet wird. Dieß giebt Ihnen schon etwas Begriff 1^o von meinem körperlichen Befinden, 2^o von meiner Stimmung und 3^o von meinem eingezogenen Leben. Seit Anfang dieses Jahres ist die Schreibmaschine wieder in Thätigkeit und ich sehe bereits mit Vergnügen auf 76 geschriebene Seiten hernieder in welchen manches Lehrreiche in schnotteriger Weise abgehandelt ist. Ich denke in etwa acht Tagen den jetzt fertigen Theil des Manuscripts an Enke zu schicken und hoffe, während diese Bogen gedruckt werden, noch zwei bis drei über den physikalischen Theil (von welchem das Kapitel Dampfdichte schon halb fertig ist) fertig zu bringen und den speciellen gerade noch anzufangen, so daß hoffentlich auf Ostern 15 Bogen herauskommen können.

Ich arbeite eben wieder regelmäßig bis 1, 2 Uhr; häufig so, daß genau wie in Heidelberg, bis 11^{1/2} oder 12 Lehrbuch gearbeitet und dann erst Vorlesung zu recht geschmiedet wird. O Magnus! ¹⁾ Dein Rath war gut. Dabei habe ich es in der Philosophie so weit gebracht, daß ich mich, wie Baeyer selbst zugiebt, der in der ersten Zeit meines Hierseins mit Recht über meine Reizbarkeit klagte, fast nie mehr ärgere! In Kurzem hoffe ich auch das „fast“ noch auszumerzen. Mit kommen-

¹⁾ Der Ausruf bezieht sich auf gute Rathschläge, die ihm seinerzeit M a g n u s in Berlin über die Vorbereitung der Experimental-Vorlesungen ertheilt hatte.

dem Alter wird man ruhig und gesetzt. — Das letztere wenigstens bin ich in reichem Maße.

Morgens um 9 geht es ins Laboratorium, dort dreimal wöchentlich von 10 bis 11^{1/2} Vorlesung, [In der nächsten Stunde Oxyde des Chlors, wobei nebenher bemerke, daß die chlorige Säure, nach der alten Vorschrift, und selbst verdünnter dargestellt, allerdings „sehr schön“ explodirt; ich habe in den ersten Tagen meines Hierseins etwas Bleisalz hergestellt und dabei zwei Explosionen gehabt, so daß bei der einen mein Gesicht mit Glassplittern gespickt war und Augendeckel und Augenlid bluteten, vgl. Schiel!¹⁾ (Was macht das Männeken jetzt?)] um 12 frugales Butterbrod im Laboratorium, um 4^{1/2} Mittagessen — Glanzpunkt des Tages und neben Cigarre (ächte Havanna, kann's ja!²⁾ der einzige Lebensgenuß — dann eine solide Tasse Café und um 6 oder 6^{1/2} wieder im häuslichen Loch zunächst mit Verdauung und später mit Arbeit beschäftigt. Die Lebensart ist einfach. Abwechslung kommt nicht vor außer Sonntags, wo um 1 Uhr gegessen und dann ein pflichtmäßiger Gesundheitsspaziergang gemacht wird. Theater kommt nie mehr vor; Concerte und Bälle werden vernachlässigt; Bier ist nicht; Besuche werden keine gemacht. Wenn ich es bei solcher Lebensweise nicht zum „Gelehrten“ bringe, so ist dieß nicht meine Schuld; vom „Menschen“ ist wenig genug übrig geblieben.

.

Mit herzlichem Gruß

Ihr

Aug. Kekulé.

Der Rest des Briefes ist mit Fragen nach Heidelberger Freunden, dem Ergehen der „Zeitschrift“ u. a. m. angefüllt. Ich will nur eine Stelle daraus mitteilen, die sich auf C a r i u s ³⁾ bezieht.

Carius schrieb mir zwar vor einiger Zeit, aber nur in „Gallengeschäften.“ Ich habe zweimal an ihn geschrieben, einmal „Galle“ das andere mal in diesen Tagen, um ihm eine Preisfrage zuzuschicken, die ich durch Stas in der Brüsseler Akademie habe stellen lassen, um ihm den Preis . . . zuzuwenden ⁴⁾.

¹⁾ Schiel veröffentlichte seine Versuche mit chloriger Säure: A. **112**, 73 Heft 1. ausgegeben am 18. Oktober 1859, also später als dieser Brief Kekulé's geschrieben ist. Kekulé hat wohl um die Versuche von Schiel vor der Veröffentlichung gewußt.

²⁾ Aus einem Brief von Reinhold Hoffmann geht hervor, daß Kekulé's Gehalt in Gent 6000 frs. betrug.

³⁾ Carius arbeitete damals u. a. über die äquivalente Ersetzung von Sauerstoff durch Schwefel, eine Untersuchung die von Kekulé's Thiacetsäurearbeit beeinflusst wurde: A. **112**, 190—95 ausgegeben 18. Nov. 1859.

⁴⁾ Gemeint ist wahrscheinlich die in der Sitzung vom 7. Jan. 1860 von der Belg. Akademie angenommene Preisfrage: „Les belles recherches de Bunsen sur

Im Laufe des nächsten Monats wurde die erste Lieferung des Lehrbuchs fertiggestellt, unzweifelhaft die eigenartigste und mühsamste. In den Osterferien suchte Kekulé die Heimat und die alten Freunde auf. Den Rückweg nach Gent nahm er über Paris und schreibt dann über seine Eindrücke sehr begeistert an E r l e n m e y e r. Der Brief ist von Gent, 16. Juni 1859 datiert, er handelt zunächst von Lehrbuch-Angelegenheiten. Unter anderem schreibt Kekulé, wem er Dedikationsexemplare seines Lehrbuchs schicken will, dann erzählt er:

Baeyer ist seit Samstag nach Aachen abgereist, um dort, weil sein Papa gerade in Vermessungsgeschäften sich da aufhält, einige Wochen Dienst zu thun und bei etwaiger (Hm!) Beteiligung Preußens am Kriege als Officier und nicht als Gemeiner mitzumüssen. Seitdem hat nun Preußen 6 Corps mobilisirt, warum wissen die ewigen Götter, und so ist Beo wahrscheinlich blamirt. Vor seiner Abreise hat er mir noch (als Testament) die Resultate seiner zwei letzten Arbeiten zur Publication an die Brüsseler Akademie mitgetheilt. Sie wissen: Cyansäure und Pikrinsäureproduct. Noch am Tage seiner Abreise erhielten wir das Juniheft der Annalen, Hlasiwetz's Isopurpursaeure¹⁾ ist identisch mit Baeyers Substanz (Baeyers Analysen geben etwas andere Zahlen). Also auch da ist Beo der blamirte. — In diesem Fall genau so wie ich mit dem Neutralen Milchsaeureaether und dem Amid daraus; Körper, die Wurtz²⁾ gerade analysirt hatte, als ich ihn in Paris aufsuchte. Ob es Baeyer mehr Kummer machen wird, wie mir es machte? Der arme Mensch weiß es natürlich noch nicht, wir warten noch auf seine Adresse. —

Da ich so auf Wurtz und mit ihm auf Paris komme, so kann ich nicht umhin, die abgedroschene Phrase zu wiederholen: „Paris ist nu doch an nettes Plätzchen.“ Sie wissen, daß ich mich in Heidelberg länger aufgehalten als dieß eigentlich mein Plan war; für Paris war so kaum etwas übrig geblieben. Obgleich die erste Vorlesung geopfert wurde, doch nur 5 Tage. Während dieser Tage war ich fast stets mit Lourenço und Beilstein — viel bei Wurtz (famoser Kerl!, es ist nicht möglich, daß zwei Leute in allgemeiner Auffassung einer Wissenschaft mehr übereinstimmen wie wir beide) — zweimal bei Berthelot (.) und mehrmals bei Deville unbedingt dem interessantesten der jetzigen Pariser Chemiker; ich versuche nicht, Ihnen den Mann zu schildern, dazu langen meine Kräfte nicht Er ist wirklich das verwirklichte Ideal der Thätigkeit in Gestalt eines schwarzköpfigen und schwarzäugigen Burschen, von großer Lebhaftigkeit

les coefficients d'absorption des gaz simples et composés par les liquides ont été faites sous des pressions peu considérables; l'Académie désire qu'on institue une série d'expériences pour déterminer l'influence que pourraient exercer de fortes pressions sur ces coefficients d'absorption et sur l'exactitude de la loi que B u n s e n a déduite de ses recherches.“ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 9, 5 (1860).

¹⁾ A. 110, 289 Heft 3 ausgegeben 9. Juni 1859.

²⁾ Vgl. C. r. 48, 1092 (1859). A. 112, 282 Heft II. Ausgegeben den 18. Nov. 1859.

im Gespräch und wie mir scheint absolut offener Redlichkeit. — Sein Laboratorium, natürlich stets im Bau, ist höchst interessant; der Hauptschornstein 80 Fuß hoch; die Oefen alle möglichst einfach; im Tigelofen brennt er Graphit aus Gasretorten. Troost machte gerade Dampfdichtebestimmungen von Selen in der Porzellankugel in Zinkdampf. Das Resultat stimmt schon beinahe mit der Theorie, die Temperatur scheint noch etwas zu niedrig. Schwefel hat in Zinkdampf genau die theoretische Dampfdichte — 2,2. — Bei Deville habe ich auch Morin¹⁾ kennen gelernt, den Director der Natrium- und Aluminiumfabrik in Nanterre. Ich habe ihn dann mit Lourenço, Beilstein, Beketoff und Harnitzki in seiner Fabrik besucht und war wirklich erstaunt über die Eleganz der Fabrikation. Es giebt kein anderes Wort; so wie der Mathematiker eine x-Entwicklung elegant nennt —. Das Natrium fließt aus dem Kühler direct ab, wird an der Luft geschmolzen, in Lingots von 1 Kilo gegossen etc. — Morin versichert, dermalen seien die Erstehungskosten des Natriums 13 frcs. pro Kilo — (für 25 frcs. pro Kilo giebt er es an Freunde ab, z. B. 2 Kilo an meine Wenigkeit) — es könne aber noch weit billiger geliefert werden (er meint zur Hälfte beinahe) wenn die Fabrikation mit Soda und Schwefelsäure (wegen Cl) in Zusammenhang gebracht werde. — Die sog. Aluminiumbronce hat wirklich prächtige Eigenschaften und scheint mir berufen, für Maschinentheile eine große Rolle zu spielen.



Abb. 41. Sainte-Claire Deville.
A. K.-Z.

Der Rest des Briefes erzählt von den Vergnügungen, die Paris bot, und erkundigt sich nach Heidelberger Freunden, besonders nach Schiel und Kusmaul.

Man erfährt durch diese Zeilen, daß die ersten Mittheilungen aus dem Genter chemischen Laboratorium, nachdem es Kekulé übernommen, wie im Heidelberger Privatlaboratorium, von Baeyer stammen. Sie wurden der Akademie vorgelegt und handelten „Sur un nouveau dérivé de

¹⁾ Paul François Morin war Mitarbeiter an Devilles und Debrays Untersuchungen über das Aluminium. Ueber das Sainte Claire Deville'sche Verfahren der Natrium- und Aluminium-Darstellung vgl. Ann. chem. phys. [3] 43, 1. (1855).



Abb. 42. Agostino Vicente Lourenço.
A. K.-Z.

l'acide picrique¹⁾ und „Sur la nature de l'acide allophanique²⁾. Nur die zweite dieser beiden Arbeiten, die Baeyer schon in Heidelberg in Kekulé's Laboratorium begonnen hatte, wurde auch in Deutschland veröffentlicht³⁾.

Wir erfahren ferner, daß sich Kekulé damals mit der Milchsäure beschäftigte, offenbar im Anschluß an die aus Chloressigsäure erhaltene Glycolsäure und wir werden später sehen, daß er sich in der weiteren Verfolgung dieses Themas der Salicylsäure, der Aepfelsäure und der Weinsäure zuwendete.

In Paris waren seine Begleiter Lourenço und Beil-

stein mit ihm von Heidelberg her gut befreundet, beide arbeiteten damals bei Wurtz. Lourenço hatte, wie mir Beilstein in einem amüsanten Brief vom 16. Juni 1906 mitteilte, eben die Polyglycole entdeckt.

Dort besuchte uns Anfangs 1859 Kekulé, schreibt Beilstein. Er hatte eben die erste Lieferung seines Handbuchs veröffentlicht. Wurtz schnitt das Buch auf, schnüffelte darin herum, wandte sich dann zu mir und sagte: je crois, que c'est un excellent ouvrage! —

Kekulé war von Gent gekommen. Sein Abgang von Heidelberg hatte zur Folge, daß der bei ihm arbeitende Lourenço⁴⁾ auch Heidelberg verließ und zu Wurtz nach Paris kam. Lourenço mußte seinen Doctor machen. Er klagte mir seine Noth bei Kekulé! „Dieser geniale Mensch steckt voller Ideen, aber es fehlt ihm durchaus an Ausdauer.“

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belge [2] 7, 567 (1859).

²⁾ Bull. Acad. Roy. Belge [2] 7, 574 (1859).

³⁾ A. 114, 156 (Heft II, herausgegeben den 3. Mai 1860).

⁴⁾ Dr. Agostino Vicente Lourenço, ein Portugiese, ist am 12. 2. 1893 in Lissabon gestorben. B. 26, 395 (1893).

Diesem Urteil pflichtete *Beilstein* bei, sehr zu Unrecht, wie mir scheinen will, und erzählt dann weiter:

So kam der geknickte *Lourenço* zu mir nach Paris. *Wurtz* schlug ihm allerlei Themen vor, allein er capricirte sich auf die Einwirkung von Aethylenbromid auf Glycole! Wochenlang maß er die Höhe der Oelschichten in seinen Röhren; wir Alle spotteten über seine verdrehten, augenscheinlich nutzlosen Versuche. Er aber ließ sich nicht irre machen, er destillirte und — entdeckte: die Polyglycole ¹⁾! Nun war große Freude in *Trojas Hallen*, eine prächtige Dissertation wurde gedruckt und *Lourenço* gedachte nur mit Mitleid an seinen ruhmlosen Aufenthalt in *Kekulé's* Laboratorium.

Ich möchte hinzufügen, daß *Lourenço* offenbar bei *Kekulé* beobachten gelernt hatte und nach dem Vorbild seines ersten Lehrers mit einer bestimmten theoretischen Ansicht an seine neuen Versuche heranging, die er dann geduldig durchführte. Diese Art der Arbeit aber ist ganz die *Kekulé'sche*, wie aus seinen Abhandlungen hervorgeht.

Aus *Kekulé's* Brief an *Erlenmeyer* erfahren wir ferner, wie sympathisch ihm *Wurtz* und *Deville* waren. Die Arbeiten des letzteren über anomale Dampfdichten hatten, wie wir im vorhergehenden Abschnitt erfuhren, *Kekulé* veranlaßt, sie auf Spaltungserscheinungen zurückzuführen, eine Ansicht, die damals auch *H. Kopp* aussprach und vor beiden *Cannizzaro*. Mit *Wurtz* und *Weltzien* in Gemeinschaft werden wir aber demnächst *Kekulé* den internationalen Chemikerkongreß in Karlsruhe zusammenrufen sehen.

Reiche Anregungen gaben ihm das *Deville'sche* originelle Laboratorium, die *Troost'schen* Versuche und die *Morin'sche* Natrium- und Aluminiumfabrik. Das Natrium sollte bald darauf in *Kekulé's* Händen in Form von Natriumamalgam als Mittel zur Reduktion ungesättigter und halogensubstituierter Säuren ausgezeichnete Dienste leisten.

Als der Präliminarfrieden von *Villafranca di Verona* zwischen Oesterreich einer- und Frankreich und Sardinien andererseits einem Krieg zwischen Frankreich und Preußen zuvorkam, wurde die preussische Armee bald wieder auf Friedensfuß gesetzt und im Spätsommer konnte *Baeyer*, mittlerweile zum Vizefeldwebel d. Res. befördert, seine Studien in *Gent* wieder aufnehmen. Er beschäftigte sich zunächst auf *Schliepers* Anregung mit der Harnsäure, entdeckte die Pseudo-

¹⁾ *Compt. rend.* **49**, 619 (1859); vgl. *A.* **113**, 253 Heft II, ausgegeben 8. Februar 1860.

harnsäure¹⁾ und nur wenig fehlte, wie wir heute wissen, und er hätte daraus die Harnsäure selbst erhalten. K ü n d i g hatte sich mittlerweile mit der Einwirkung von Chlor auf Valeral²⁾ beschäftigt, ohne indessen zu bemerkenswerten Ergebnissen zu gelangen.

Lehrbuch der organischen Chemie
oder der
Chemie der Kohlenstoffverbindungen
von

Dr. Aug. Kekulé.

o. Professor der Chemie an der Staatsuniversität zu Gent.

Ehe ich Kekulé's eigene Experimental-Untersuchungen erörtere, will ich mich zunächst mit der ersten Lieferung seines Lehrbuchs beschäftigen, dessen Anlage und Ausführung die allgemeine Anerkennung seiner Fachgenossen erntete.

In der Tat zeigte Kekulé eine überlegene Kenntnis der Geschichte seiner Wissenschaft. Die Sprache des Buches ist überredend und eindringlich, die Einteilung übersichtlich. Das Kapitel „Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen“ leitet Kekulé mit einer philosophischen Betrachtung ein: „Grenze von Thatsache und Hypothese.“ Friedrich Albert Lange, gewiß ein berufener Kritiker, schreibt im zweiten Band seiner Geschichte des Materialismus, Seite 190³⁾, unter Hinweis auf diese Auseinandersetzung: „Mit musterhafter Klarheit versuchte Kekulé in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (1861)⁴⁾ die Grenze zwischen Hypothese und Thatsache den Chemikern in's Bewußtsein zurückzurufen. Er zeigt, daß die Proportionszahlen der Mischungsgewichte den Werth der Thatsache haben, und daß man die Buchstaben der chemischen Formeln allerdings als den einfachen Ausdruck dieser Thatsachen betrachten kann. „Legt man den Buchstaben der Formeln aber eine andere Be-

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belge [2] 9, 161, Sitzung vom 4. 2. 1860: Recherches sur le groupe urique par MM. A. Schlieper et A. Baeyer.

²⁾ A. 114, 1 (7. 4. 1860). Der Brüsseler Akademie wurde die Abhandlung von Stas in der Sitzung vom 7. 11. 1859 vorgelegt, aber später nicht abgedruckt. Vgl. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 8, 106.

³⁾ V. Auflage, 1896.

⁴⁾ Band I, 55: Grenze von Thatsache und Hypothese.

deutung unter, betrachtet man sie als den Ausdruck der Atome und der Atomgewichte der Elemente, wie dies jetzt meistens geschieht, so wirft sich die Frage auf: wie groß oder wie schwer (relativ) sind die Atome? Da die Atome weder gemessen noch gewogen werden können, so ist es einleuchtend, daß nur Betrachtung und Speculation zur hypothetischen Annahme bestimmter Atomgewichte führen kann.“

Soweit Lange. Kekulé fährt dann weiter fort: „Daher kommt es denn, daß die Chemiker nicht einig sind über die relative Größe der Atome; daß ein Theil derselben den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff zu:

$$C = 6; H = 1; O = 8$$

ein anderer zu:

$$C = 12; H = 1; O = 16$$

annimmt.“

In aller Schärfe werden die Begriffe Aequivalent, Atom und Molekül festgelegt. Besonders eingehend werden die Molekularformeln für die chemischen Verbindungen erörtert, die Ableitung dieser Formeln aus den Reaktionen, nachdem die empirische Zusammensetzung durch die Analyse bekannt geworden ist.

Auffallend ist es dagegen für uns, daß Kekulé zwar die damals bekannten Methoden der Dampfdichtebestimmung beschreibt, auch bemerkt, daß die Dampfdichte als „Anhaltspunkt zur Feststellung der Moleculargröße“ gebraucht wird, aber bei Ableitung der Molekularformeln die Dampfdichte zunächst nicht benutzt, sondern ausschließlich chemische Reaktionen. Ich werde darauf bei der Erörterung des Karlsruher Chemikerkongresses zurückkommen.

Die Zeilen, mit denen Kekulé die Sendung der ersten Lieferung seines Lehrbuches an W u r t z begleitet, zeigen, daß er nicht mit der Bewertung seiner theoretischen Ansichten durch W u r t z einverstanden ist, wie sie sich in der Art und Weise kundgab, in der W u r t z der früher mitgetheilten Vorhaltung Kekulés entsprochen hatte. Kekulé schreibt:

Gand 1. Juli 1859.

Werthester Herr!

Gleichzeitig mit diesen Zeilen schicke ich ein Exemplar der ersten Lieferung meines Lehrbuches an Sie ab, die eben erschienen ist.

Sie werden darin zwar nicht viel Neues finden, aber doch hoffentlich anerkennen, daß manches Eigene darin enthalten ist.

Ich habe versucht, eine kurze Geschichte der Entwicklung unserer jetzigen Ansichten zu geben. Der theoretische Theil enthält eine weitere Ausführung der Theorien, die ich in meinen letzten Abhandlungen besprochen habe. Sie werden sich daraus, wie ich hoffe, überzeugen, daß meine Ansichten trotz großer Aehnlichkeit doch etwas weiter gehen, wie die von Williamson und Odling, namentlich insofern sie immer bis auf die Atome selbst zurückgehen und die Natur der Verbindungen sowohl als der Radicale von der Natur der Atome der Elemente herleiten.

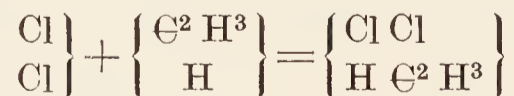
Das Kapitel über den Vorgang bei chemischen Metamorphosen wird Ihnen hoffentlich zeigen, daß meine Ansichten über diesen Gegenstand etwas verschieden sind von der Ansicht Gerhardts, welche Sie in Ihrer Abhandlung über die Glycole, so, p. 471 ¹⁾, für dieselbe erklären.

Sollten Sie gelegentlich einen freien Moment haben, so würden Sie mich sehr verbinden, wenn Sie mir Ihr Urtheil über diese meine theoretischen Betrachtungen mittheilen wollten. Ich denke Sie werden es nicht für eine gewöhnliche Schmeichelei halten, wenn ich auf Ihr Urtheil mehr Werth lege, wie auf das der meisten jetzigen Chemiker. Ich werde grundsätzlich für theoretische Ansichten keine Priorität reklamiren, so lange es sich irgend vermeiden läßt, ich werde auch nicht, à la Couper, ins große Horn blasen, um meine Ansichten als „nouvelle théorie chimique“ auszuposaunen; ich überlasse es ruhig der Zeit und dem legalen Sinn anderer, nachzuweisen, ob bei der Entwicklung dieser Ansichten mir etwas als Eigenthum zugehört und wie viel.

Wenn ich Sie jetzt darum bitte mir Ihr Urtheil mitzutheilen, so geschieht dieß, weil ich der Ansicht bin, daß die Ansicht, welche die Majorität der Chemiker in

¹⁾ Gemeint ist die Abhandlung: „Mémoire sur les glycols ou alcools diatomiques“; par M. A. d. W u r t z Ann. chim. phys. [3] 55, 400—478. Auf Seite 470 findet sich die Anm. (1), in der W u r t z die frühere briefliche Vorhaltung Kekulé's berücksichtigt. Die Stelle auf Seite 471, auf die Kekulé hier anspielt, hat folgenden Wortlaut:

„Dans un Mémoire théorique fort important (1) [= Annalen der Chemie und Pharmacie, 106, 129. Mai 1858] M. K e k u l é a récemment appelé l'attention des chimistes sur ce point. Après avoir énuméré un certain nombre de réactions qu'il est impossible d'envisager comme des doubles décompositions, telles que la combinaison directe du chlore avec le gaz oléfiant, celles de l'acide chlorhydrique avec l'ammoniaque, de l'oxyde de carbone avec le chlore et avec l'oxygène, de l'acide sulfureux avec l'oxygène, etc., etc., M. Kekulé ajouta que ces combinaisons directes pouvaient être envisagées comme des doubles décompositions commencées et non achevées. G e r h a r d t (2) [= Traité de Chimie organique, 4, 573 et 574] avait déjà énoncé la même pensée. L'action de chlore sur la liqueur des Hollandais est pour lui une double décomposition donnant naissance à de l'acide chlorhydrique et à du chlore d'aldehyde:



Seulement ces deux produits ne se séparent pas.“

der Zukunft haben wird, nicht viel verschieden sein kann, von der Ansicht, die Sie jetzt haben.

Mit größter Hochachtung und bestem Gruß Ihr

Aug. Kekulé.

Ich lasse die Antwort von Wurtz¹⁾ folgen, er schreibt:

Mon cher ami et collègue,

Je vous remercie de l'envoi de votre excellent livre. Je ne dirai pas que je l'ai déjà lu en entier (ce que je me propose de faire); mais je l'ai parcouru attentivement et je demeure convaincu qu'il résume fidèlement l'état actuel de la science et qu'il vous fait beaucoup d'honneur. Avec vous je reconnais volontiers que vous êtes allé plus loin que vos devanciers; en cherchant à tenir compte des propriétés fondamentales et de la basicité des éléments, dans les conceptions relatives à la constitution des corps et aux formules chimiques. Je regarde votre idée de la nature polyatomique du carbone comme une idée juste et féconde, susceptible de développements importants.

Je vous remercie d'ailleurs de la part que vous m'avez faite dans le chapitre relatif aux radicaux polyatomiques. Je ne revendique pour moi rien autre chose que ce que vous m'attribuez.

Dans mon propre pays la vraie signification (pour ne pas dire l'importance) de mes travaux sur les glycols n'est point reconnue. Mon travail n'a pas même eu l'honneur d'un Rapport à l'Institut²⁾. Je m'en console en pensant que les personnes les plus compétents dans la science (et vous en êtes) reconnaissent la part qu'il a eue dans le développement de la chimie contemporaine. Me trompé-je si je pense que Hofmann n'a fait qu'appliquer mon idée aux alcaloïdes et qu'il a sondé avec le bromure d'éthylène 2 molécules ammoniacales, comme j'ai sondé 2 molécules d'eau.

Mais pardon, je m'aperçois que je parle de moi quand je veux vous entretenir de vous même et de votre livre.

J'ai pensé qu'il serait utile que ce livre fût traduit. Ce serait un service à rendre à la science et un moyen de répandre en France les idées nouvelles. Je ne doute pas que vous retrouviez un éditeur; il sera peut-être plus difficile de trouver un traducteur qui soit capable de bien rendre votre pensée et d'écrire convenablement en français. Votre livre est remarquable pour le style aussi. Il faudrait que la traduction ne restât pas trop audessous de l'original sous ce rapport: Voulez-vous que j'écrive quelques mots à Stas qui pourrait vous aider dans cette affaire?

Votre bien dévoué

Paris, 21 Juillet 1859.

A. Wurtz.

¹⁾ Adolph Wurtz von August Wilhelm von Hofmann: B. 20, III, 815 (1887).

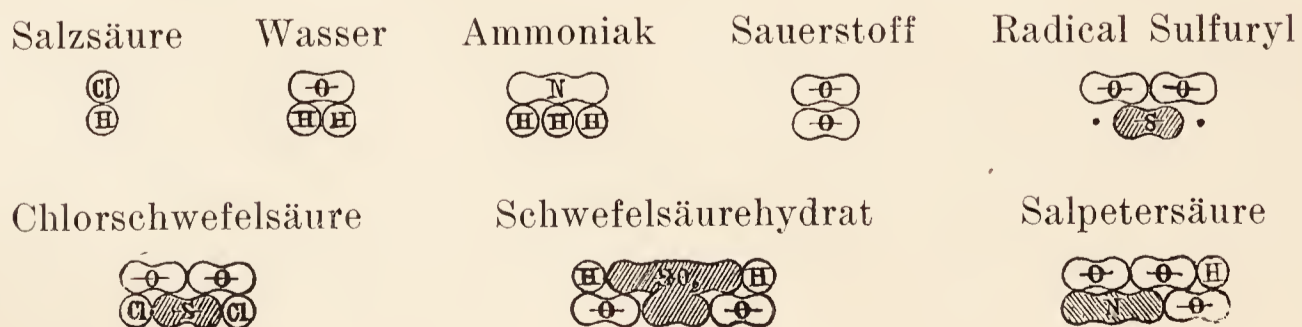
²⁾ Gemeint ist die in Deutschland wenig verbreitete Zeitschrift „L'Institut, journal universel des Sciences et des sociétés savantes en France et à l'Etranger“. 1^{re} Section: Sciences mathématiques, physiques et naturelles. Eine Reihe von Kekulé's in Gent ausgeführten Abhandlungen haben in der Zeitschrift „L'Institut“ Aufnahme gefunden. Diese und einige andere Bände habe ich dem A. K.-Z. gestiftet.

Aus der Uebersetzung von Kekulés Lehrbuch ist dann nichts geworden, wohl weil die Lehrbücher von Charles Gerhardt noch den Bedarf in Frankreich deckten und es nicht abgeschlossen war.

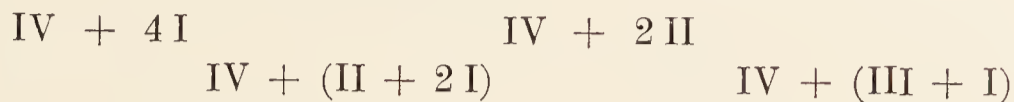
Vergleicht man in der ersten Lieferung des Lehrbuches die Kapitel „Natur der Elemente. Idee der Typen. Chemische Metamorphosen — Verbindung, Zersetzung, Radicale, Nothwendigkeit und Bedeutung der rationellen Formeln. Constitution der Radicale. Chemische Natur des Kohlenstoffs. Constitution der kohlenstoffhaltigen Verbindungen u. s. w. bis Classification der organischen Verbindungen.“ mit Kekulés berühmter, eingehend erörterter (S. 113) Abhandlung „Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs,“ so ergibt sich, daß diese Abhandlung eine gute Vorarbeit für das Lehrbuch abgegeben hatte. Viele Stellen der Abhandlung hat Kekulé wörtlich in das Lehrbuch aufgenommen. Neu sind einige Anmerkungen in den Kapiteln „Konstitution der Radicale“ und „Chemische Natur des Kohlenstoffs und Konstitution der kohlenstoffhaltigen Verbindungen“, in denen Kekulé seine graphischen Formeln einführt, von denen er, wie aus Holzmanns Kollegheft hervorgeht, schon in seinen Heidelberger Vorlesungen Gebrauch gemacht hatte (vgl. S. 71). Da diese graphischen Formeln in mehrfach zeichnerisch abgeänderter Art später von Wurtz, A. W. Hofmann, Naquet, Blomstrand und anderen ebenfalls verwendet worden sind, so lasse ich die Anmerkungen, durch die sie Kekulé einführte, folgen:

Band I § 265 S. 159 Anm. *) heißt es:

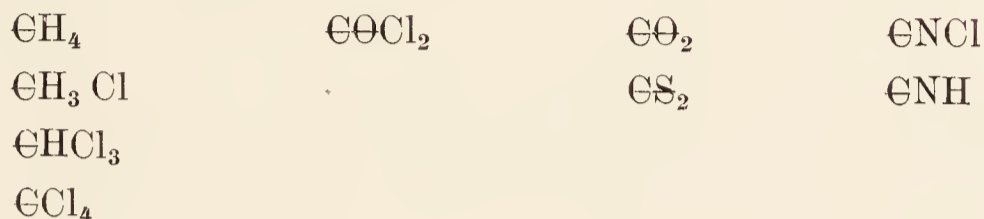
„Man kann sich diese Aneinanderlagerung der Atome durch eine graphische Darstellung versinnlichen, indem man die Basicität der Atome durch verschiedene Größe derselben darstellt. Ein Größenunterschied, der also nicht etwa Verschiedenheit der wirklichen Größe der Atome ausdrücken soll, der vielmehr nur die Anzahl der chemischen Einheiten, welche ein Atom repräsentirt, also die Anzahl der Wasserstoffatome, denen es äquivalent ist, darstellt. Die folgenden Beispiele sind ohne weitere Bemerkung verständlich:



Bei der Erörterung, „daß der Kohlenstoff vieratomig oder vierbasisch ist“, sagt Kekulé § 271, S. 162, „die einfachsten Combinationen, welche der Kohlenstoff mit den Elementen der drei anderen Gruppen zu bilden vermag, sind demnach:



oder in einfachen Beispielen **):



Die Anmerkung **) lautet:

„Eine graphische Darstellung ähnlich der § 266“ — muß § 265 heißen — „schon gebrauchten dient vielleicht zur Erleichterung des Verständnisses. Dabei muß indeß wiederholt darauf aufmerksam gemacht werden, daß die gezeichnete Größe der Atome nicht die wirklichen Größenverhältnisse, vielmehr nur die Basicität derselben, und daß die Stellung der einzelnen Atome in keiner Weise die relative Stellung derselben im Raum ausdrücken soll.






In den folgenden §§ 272, 273, 274 setzt Kekulé auseinander, daß bei Kohlenstoff-reicheren Verbindungen „die verschiedenen Kohlenstoffatome in ähnlicher Weise aneinandergelagert sind, wie dieß oben (§ 265) „von den Atomen anderer Elemente angenommen wurde“. Dafür werden viele Beispiele der Aethyl-, Butyl- und Amylreihe angeführt.

§ 275 S. 164: „Bei den seither betrachteten Beispielen wurde angenommen, daß alle mit der Kohlenstoffgruppe verbundenen Atome durch die Verwandtschaftskraft des Kohlenstoffs festgehalten sind. Man kann sich aber eben so gut denken, daß mehratomige Elemente (O, N etc.) sich so an die Kohlenstoffgruppe anlagern, daß nur ein Theil der Verwandtschaftskraft dieser mehratomigen Elemente“ „durch den Kohlenstoff gebunden sind, so daß bei dem Kohlenstoff noch eine, bei dem Stickstoff noch zwei Verwandtschaftseinheiten übrigbleiben, die noch durch andere Atome gebunden werden können. Diese anderen Atome werden also durch Vermittlung des Sauerstoffs oder des Stickstoffs mit

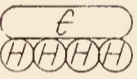
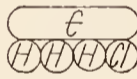
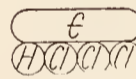
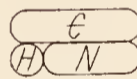
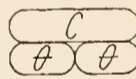
der Kohlenstoffgruppe zusammengehalten und stehen mit dieser nur *indirect* in Verbindung ¹⁾).

Holzmodelle, verschieden gefärbt: Kohlenstoffatommodell schwarz, Wasserstoff weiß, Chlor grün, Sauerstoff rot, Stickstoff blau, ein-, zwei-, drei-, viermal durchbohrt, so daß man sie mit von einem Ende rund gebogenen Messingstäbchen zu einem einheitlichen Ganzen verbinden konnte, dienten Kekulé damals in der Vorlesung zur Veranschaulichung der Bindungsweise der Atome. Diese Modelle bringen in der Tat die Bindungsweise der Atome untereinander klar zum Ausdruck, aber ihre Projektionen sind in der Zeichnung recht unbequem und von einer Reihe von Chemikern vereinfacht worden, worauf ich hier nicht eingehen will.


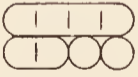


In dem Kollegheft von M. Holzmann „Organische Chemie von August Kekulé“, Wintersemester 1857/58, sind die graphischen Formeln gegen Schluß folgendermaßen eingeführt; Anhang Seite 378:

I	H, Cl, Br, J, K etc.	○
II	⊖ S etc.	⊖
III	N As etc.	⊖⊖
	  	
	H H ⊖ H ₂ N H ₃	





Seite 379

				
Sumpfgas	Chlormethyl	Chloroform	Blausäure	Kohlensäure.

In dem Kollegheft von M. Holzmann „Einleitung in das Studium der Chemie von August Kekulé“, Sommersemester 1858, sind die graphischen Formeln zum Teil ebenso, zum Teil folgendermaßen gezeichnet, Seite 46:

			
Grubengas Chloroform	Phosgen	Kohlensäure Schwefelkohlenstoff	Blausäure

¹⁾ „Die graphische Darstellung läßt diese Verhältnisse deutlicher erkennen:

Aethylchlorid	Alkohol	Essigsäure	Acetamid
			

Die Zeichen für die Elemente sind in den graphischen Formeln weggelassen. In dieser Art wird Kekulé damals die graphischen Formeln an die Tafel geschrieben haben.

Ich will auch darauf hinweisen, daß Blomstrand, Anhänger der wechselnden Valenz und in dieser Hinsicht Gegner Kekulés, in seiner „Chemie der Jetztzeit“¹⁾ graphische Formeln mit Vorliebe anwendet und in der Einführung dieser Formeln in die Wissenschaft eine Großtat Kekulés sieht.

Er sagt über die „Bedeutung der graphischen Zeichen“²⁾:

„Schon durch das Einführen dieser graphischen Formelsprache in ihrer neuen erweiterten Form hat Kekulé ohne Frage genug geleistet, um seine wissenschaftliche Ehre bleibend zu begründen, geschweige denn, um den hervorragenden Platz als Bannerführer der jüngeren Typentheorie unbestritten einzunehmen. Es bezeichnete zweifelsohne den wichtigsten Fortschritt, den diese Theorie nach der Zeit ihres Grundlegers jemals gemacht hat, oder vielmehr, es war ein Schritt rückwärts, der wie mit einem Schlage verdoppelte Kräfte zum Vorwärtsschreiten verlieh.“

In Kekulés Lehrbuch folgten auf die Theorie die Kapitel über die physikalischen Eigenschaften. Der spezielle Teil beginnt mit den „Cyanverbindungen“, was Kekulé in dem Kapitel „Classification“ in § 392 S. 229 folgendermaßen begründet:

„Alle diese Verbindungen können entweder als Verbindungen des einatomigen Radicals Cyan (= EN) betrachtet werden. Z. B.:

Blausäure Cyanwasserstoff	Chlorcyan	Cyanmethyl	Cyansäure	Cyanamid	Cyan
ENH	ENCl	EN · EH ₃	$\left. \begin{array}{l} \text{EN} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}$	$\left. \begin{array}{l} \text{EN} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{N}$	$\left. \begin{array}{l} \text{EN} \\ \text{EN} \end{array} \right\}$

„Sie können andererseits betrachtet werden als vom Typus Ammoniak sich herleitende Verbindungen, in welchen der Wasserstoff durch Radicale ersetzt ist. Z. B.:

¹⁾ Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius Lehre entwickelt von Christian Wilhelm Blomstrand. Heidelberg, Carl Winters Universitätsbuchdruckerei 1869.

²⁾ Ibid. S. 67.

Blausäure Nitril der Ameisensäure	Chlorcyan	Cyanmethyl Nitril der Essigsäure	Cyansäure Imid der Kohlensäure	Cyanamid Amid des Imids der Kohlensäure	Cyan Nitril der Oxalsäure
III $N \cdot \overset{\ominus}{C} H$	$N \cdot \overset{\ominus}{C} Cl$	$N \cdot C_2 H_3$	II $N \left\{ \begin{array}{l} \overset{\ominus}{C} O \\ H \end{array} \right.$	IV $N_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\ominus}{C} \\ H_2 \end{array} \right.$	IV $N_2 \left\{ \begin{array}{l} \overset{\ominus}{C} \\ C_2 \end{array} \right.$

„Wollte man für die Classification der letzteren Betrachtungsweise den Vorzug geben, so müßten die Cyanverbindungen gelegentlich der Ameisensäure, der Essigsäure, der Kohlensäure und der Oxalsäure betrachtet werden. Sie würden also an verschiedenen und zum Theil sehr entfernten Stellen abgehandelt. Dadurch ginge einerseits der Zusammenhang der verschiedenen Cyanverbindungen untereinander vollständig verloren und andererseits würde die Beschreibung dieser sehr zahlreichen Körper den Zusammenhang der übrigen Verbindungen in störender Weise unterbrechen.“

Als ich dann bei der Neugestaltung von Victor v. Richters organischer Chemie die Cyanverbindungen an die Stellen im System verteilte, wohin sie als Nitrile gehörten, war Kekulé sehr wenig damit einverstanden.

Noch auf einen Punkt möchte ich hier eingehen. Kekulé beschreibt in seinem Lehrbuch Band I, § 627, S. 382 das „Methyl: $C_2 H_6 = \left. \begin{array}{l} \overset{\ominus}{C} H_3 \\ \overset{\ominus}{C} H_3 \end{array} \right\}$ “ und § 662, S. 410 den „Aethylwasserstoff: $C_2 H_5 H$ “ als zwei verschiedene Substanzen, obgleich eine Verschiedenheit mit seiner Valenztheorie nicht vereinbar war, worauf jedoch Kekulé nicht hinweist. Tatsächlich waren die Angaben von Kolbe, der durch Elektrolyse von essigsurem Kali das Methyl und von Frankland, der den Aethylwasserstoff aus Zinkäthyl mit Wasser erhalten hatte, über die Verschiedenheit der beiden Kohlenwasserstoffe ganz bestimmt.

Es ist das Verdienst von Carl Schorlemmer¹⁾ — damals Assistent von Roscoe am Owens College in Manchester, Landsmann von Kekulé und mit ihm befreundet — zwei Jahre später bewiesen zu haben, daß die beiden Gase: Dimethyl und Aethylwasserstoff identisch sind²⁾. Kolbe und Frankland hatten aus dem Verhalten der beiden Kohlenwasserstoffe aus essigsurem Kalium und aus Zinkäthyl gegen Chlor ihre Verschiedenheit abgeleitet. Schorlemmer zeigte jedoch, daß sowohl das Dimethyl, elektrolytisch aus Kaliumacetat bereitet, als der

1) Vgl. Carl Schorlemmer von Adolf Spiegel, B. 25, III, 1107—1123.

2) A. 132, 234 (1864).

Aethylwasserstoff aus Quecksilberäthyl mit konzentrierter Schwefelsäure dargestellt, mit Chlor behandelt, hauptsächlich Chloräthyl liefern.

Die Behandlung der im speziellen Teil von Kekulé's Lehrbuch beschriebenen Verbindungen ist unter Angabe der Fachliteratur erschöpfend. Denn Kekulé legte besonders großen Wert auf die Geschichte der Chemie. Allein bei dieser Art der Behandlung wuchs sich das Lehrbuch zum Handbuch der organischen Chemie aus, das, soweit erschienen, bis zur Zeit der Ausgabe der einzelnen Lieferungen eine zuverlässige Literaturquelle auch heute noch darstellt.

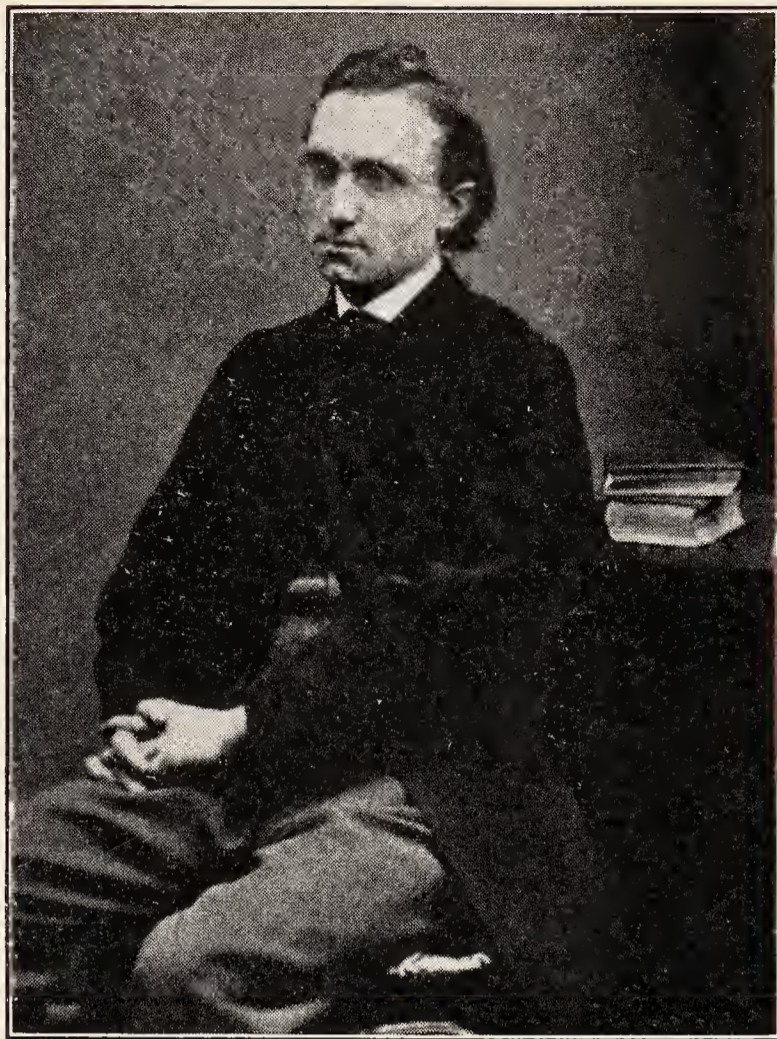


Abb. 43. Carl Schorlemmer.
A. K.-Z.

Tatsächlich hatten besonders die ersten Lieferungen von Kekulé's Lehrbuch einen großen Anteil an der raschen Verbreitung seiner Anschauungen unter seinen deutschen Fachgenossen.

Im Herbst 1859 verließ K ü n d i g Gent, um zunächst noch eine Zeitlang in Heidelberg in E r l e n m e y e r s Laboratorium zu arbeiten und bald in seine Heimatstadt Basel zurückzukehren. Seinen Arbeitsplatz in Kekulé's Institut bekam im Anfang des Wintersemesters 1859/60 G e o r g e C a r e y F o s t e r ¹⁾, der mehrere Semester A l e x . W i l l i a m - s o n s Assistent war, befreundet mit H u g o M ü l l e r und durch letzteren Kekulé empfohlen.

F o s t e r, damals 24 Jahre alt, hatte sich mit Kekulé schon andert-halb Jahre vorher unmittelbar nach der Begründung der „Kritischen

¹⁾ G e o r g e C a r e y F o s t e r, geb. 20. 10. 1835 in Sabden, Lancashire, wurde 1862 Professor der Physik am Andersen University College in Glasgow, 1865 am University College in London. Pogg. Hdw. III 463; IV 442; V 382, † 1919.

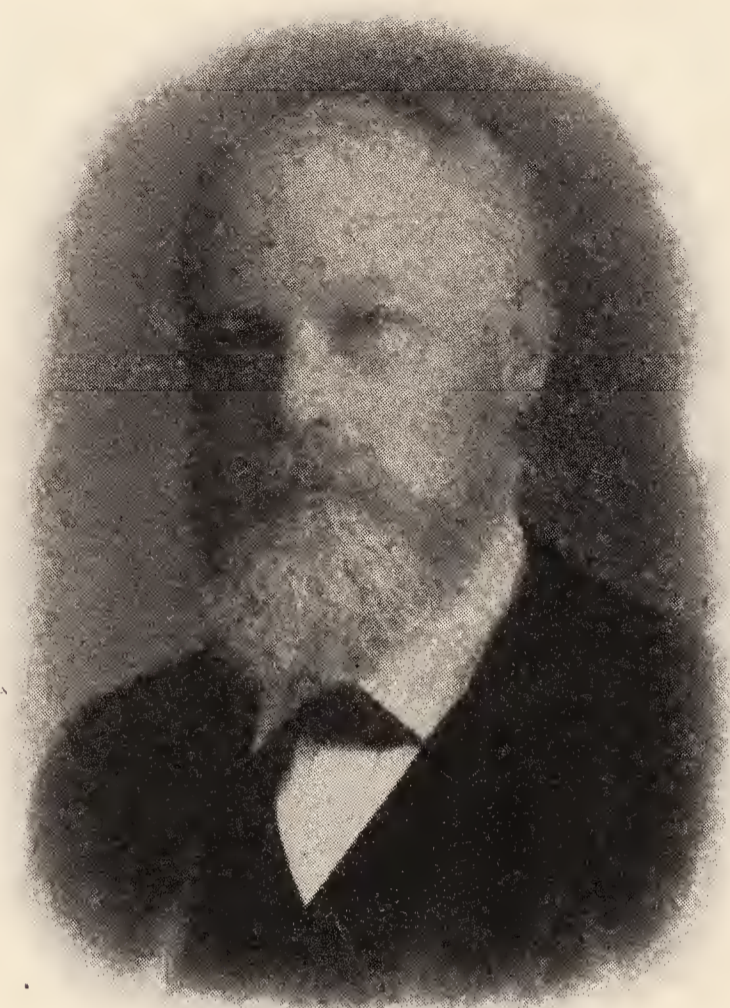


Abb. 44. George Carey Foster (1890).
A. K.-Z.

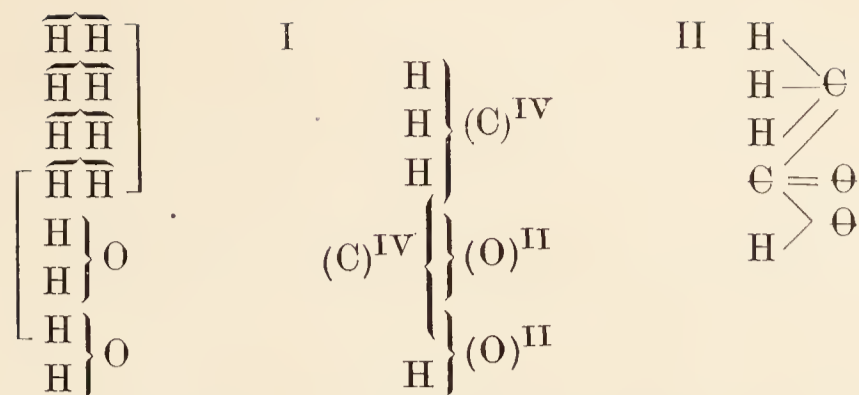
Zeitschrift“ in briefliche Beziehung gesetzt und ihm unter der Ueberschrift: „Theoretical chemistry in England“ auch Referate von zwei Abhandlungen Odling's „On the atomic Weights of Oxygen and Water“ (Journ. chem. Soc. **11**, 107) und „Remarks on the Doctrine of Equivalents“ (Philosoph. Mag. [4] **14**, 17), sowie von einer Abhandlung Frankland's „On the Artificial Formation of Organic compounds“ (Proc. Roy. Soc. Mai 1858) in englischer Sprache zur Verfügung gestellt, die jedoch nicht zum Abdruck kamen¹⁾.

An Foster gewann Kekulé einen Fachgenossen, der der modernen Entwicklung der theoretischen

Chemie mit dem größten Interesse und vollstem Verständnis gefolgt war, wie aus seinem „Preliminary Report of the recent progress and recent state of Organic Chemistry“ hervorgeht, den er der British Association for the Advancement of Science am 10. September 1859 in Aberdeen erstattete.

Der Bericht ist heute noch für die Geschichte unserer Wissenschaft von besonderem Interesse. Um nur eins anzuführen, so habe ich nirgends einleuchtender die Ableitung einer auf die Bindungsweise der Atome zurückgehenden Formel, wie die der Essigsäure aus multiplen gemischten Typen entwickelt, gelesen als bei Foster. Er zeigt, wie die Reaktionen der Essigsäure die Zurückführung schließlich auf folgende Typen fordern:

¹⁾ Ich fand diese drei Berichte samt 16 Briefen von Foster an Kekulé in Kekulé's literarischem Nachlaß.



Ersetzt man die Klammern durch Bindungsstriche, wie es A. S. C o u p e r schon im Jahr vorher zum Teil bei seinen Konstitutionsformeln getan hatte, so erhält man die daneben stehende Formel II, durch die wir bei Berücksichtigung aller Bindungsverhältnisse auch heute den Bau des Moleküls der Essigsäure darstellen.

Zu dieser Arbeit standen F o s t e r die beiden theoretischen Abhandlungen von Kekulé zur Verfügung, die er mehrfach anführt, ohne jedoch die Leistungen Kekulés bei der Entwicklung der Valenztheorie so hervorzuheben, wie sie es verdient hätten.

Welchen Eindruck Kekulés Lehrbuch auf F o s t e r machte, geht aus seinem Briefe vom 7. Oktober 1859 an Kekulé hervor, dem ich folgende Stelle entnehme:

»I have got the first part of your Lehrbuch d. organ. Chemie. I expected something very good, but I like it even better than I anticipated. The historical developments are, I think, especially valuable and are certainly such as very few could have written, and fewer still would have taken the trouble to do.

Zum Schluß seines Reports bespricht F o s t e r die Betrachtungen K o l b e s, in denen die organischen Verbindungen auf die Kohlensäure zurückgeführt werden. In der von F o s t e r angegebenen Abhandlung *Annalen* **101**, 257—265 (datiert Marburg im Dezember 1856, Heft III. Ausgegeben den 23. 3. 1857) benutzt K o l b e stets für die Kohlensäure die Formel C_2O_4 , von der aus er die rationale Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone u. s. w. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure entwickelt. F o s t e r ersetzte die Formel C_2O_4 in seinem Report durch die Formel CO^4 und wandelt C_2H_3 in CH_3 um, wozu die Abhandlung von K o l b e nicht berechtigt. F o s t e r trägt damit einen Gedanken in die K o l b e s c h e Arbeit hinein, der in ihr nicht vorhanden ist. Ueber die K o l b e s c h e, auf C_2O_4 gestützte Betrachtung werden wir in dem nächsten Abschnitt Kekulés Darlegungen mitzuteilen haben. (S. 556.)

Ueber die Acetoxybenzaminsäure, eine mit der Hippursäure isomere Säure; von G. C. Foster¹⁾.

In Kekulé's Laboratorium untersuchte Foster die Einwirkung von Essigsäure oder Azetylchlorid auf die Amidobenzoësäure, oder, wie er und Kekulé die Säure gewöhnlich nennen, auf Oxybenzamidsäure. Er ging dabei von folgendem Gedanken aus: Wenn man die Hippursäure als Benzoylglycocoll betrachtet, d. h. als Glycocoll, in welchem ein Atom Wasserstoff durch das Radikal Benzoyl vertreten ist, so kann die Existenz einer analogen und isomeren Verbindung vorausgesehen werden, die sich von der Oxybenzaminsäure (Benzaminsäure, Amidobenzoësäure) durch Vertretung von einem Atom Wasserstoff durch das Radikal Acetyl herleitet. Die im nachfolgenden beschriebenen Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

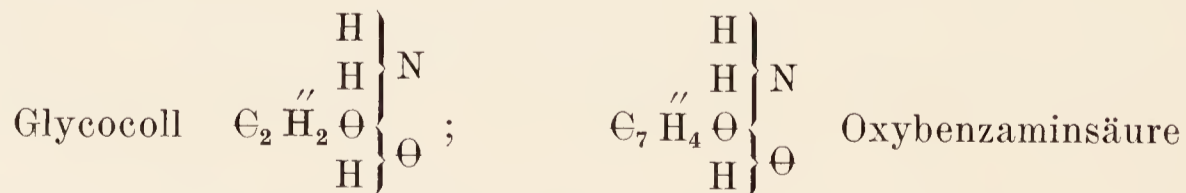
Foster gewann in der That auf diesem Weg die Acetamidobenzoësäure oder Acetoxybenzaminsäure, die er eingehend untersuchte; es war die m-Acetamidobenzoësäure. Am Schluß der Abhandlung bespricht Foster die Ableitung der Formeln, die von der Verschiedenheit der Hippursäure und Acetamidobenzoësäure Rechenschaft geben. Auf Grund der Kekulé'schen Begriffsbestimmung für Radikale sagt Foster:

„Es ist unzulässig, in nahe verwandten und durch einfache Metamorphosen in einander überführbaren Körpern verschiedene Radicale anzunehmen.

„Die typischen Formeln haben die chemische Funktion der durch sie dargestellten Körper auszudrücken.

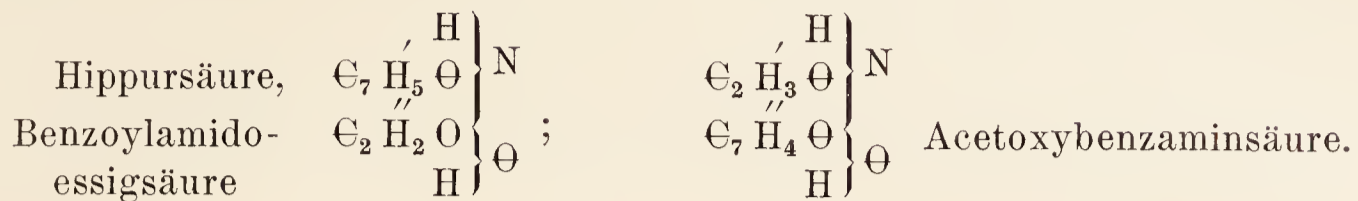
„Es ist daher unzulässig, Körper, die in ihren Metamorphosen völlig verschieden sind, als demselben Typus zugehörig darzustellen.

„Aus diesen Gründen hat man für das Glycocoll und die Oxybenzaminsäure den folgenden Formeln den Vorzug gegeben:



¹⁾ Bull. Acad. Roy. Bel. [2] 10, 72. 7. Sitzung vom 7. 7. 1860. A. 117, 165 (4. 2. 1861).

„Die Hippursäure und die Acetoxybenzaminsäure erhalten dann die Formeln:



Die Abhandlung schließt mit der Bemerkung: „Schon Gerhardt hat die Hippursäure als Benzoylglycocoll betrachtet; die Formeln für Glycocoll und Oxybenzaminsäure aber sind von Kekulé mehrfach gebraucht worden; und nach der Formel, durch welche er die Benzoylglycolsäure darstellt (Lehrbuch II, 130), kann kein Zweifel sein, daß er für die Hippursäure die von mir gegebene Formel benutzt haben würde, wenn sich Gelegenheit dazu geboten hätte.“

Im Frühjahr 1860 hatte auch Baeyer Gent und seinen ihm zum guten Freund gewordenen Lehrer verlassen, um sich in seiner Heimat, Berlin, zu habilitieren. Bald darauf wurde ihm vom dortigen Gewerbe-Institut die neugeschaffene Lehrerstelle für organische Chemie übertragen. Mit Kekulé erhielt Baeyer die Verbindung brieflich aufrecht. Die beiden Freunde hatten sich während ihres Zusammenseins in Heidelberg und in Gent daran gewöhnt, über ihre wissenschaftlichen Pläne und Arbeiten miteinander rückhaltlos zu sprechen. Diese Unterhaltung fand nach der räumlichen Trennung in Briefen ihre Fortsetzung. Die mir von Baeyers Sohn, Herrn Ritter Hans von Baeyer, z. Z. ord. Prof. der Orthopädie in Heidelberg, auf meine Bitte gütig zur Verfügung gestellten Briefe Kekulés an seinen Vater aus den Jahren 1860—1866 gewähren einen wohltuenden Einblick in die freundschaftlichen Beziehungen Kekulés zu einem ersten Schüler.

Kekulés Experimentalarbeiten 1859/60.

Durch Kekulés Berufung nach Gent erlitten seine experimentellen Arbeiten natürlich eine Unterbrechung. Von Kekulés früheren Versuchen hatte auf Kolbes Veranlassung C. Ulrich die Thiacetsäure aufgenommen, die nach Kolbe die Formel $\text{HS} \cdot (\text{C}_2 \text{H}_3) \text{C}_2 \text{O}_2, \text{S}$ bekam. Kekulés theoretische Betrachtungen blieben unberücksichtigt. Der

Versuch Anilin auf Thiacetsäure wirken zu lassen, lieferte Ulrich statt der von ihm erhofften Verbindung von Thiacetsäure und Anilin nichts anderes als Acetanilid¹⁾. Man braucht diese von Kolbe beeinflusste Abhandlung Ulrichs nur mit der Kekulé's zu vergleichen, um zu sehen, wie überlegen die Kekulé'sche Auffassung der Thiacetsäure der Kolbeschen ist.

Die Knallsäure-Arbeit hatte, wenn ich mich so ausdrücken darf, ihre theoretische Schuldigkeit getan; er ließ sie liegen.

Am wichtigsten erschien Kekulé die Verallgemeinerung der Umwandlung der Essigsäure mittelst der Monochloressigsäure in Glycolsäure und der Streit um die Auffassung der Oxysäuren überhaupt.

Trotz der Hindernisse, die Kekulé die Eingewöhnung in so fremdartige Verhältnisse, die Vorbereitung der von ihm in französischer Sprache zu haltenden Vorlesungen, die Abfassung seines Lehrbuches und die anfangs bedenklich dürftige Einrichtung seines Laboratoriums bereiteten, griff er, sobald es ihm irgend möglich war, diese Untersuchung auf. Am Ende seiner Abhandlung „über die Bildung von Glycolsäure und Essigsäure“ hatte Kekulé die Ausdehnung der Reaktion auf die Homologen der Essigsäure und die „aromatischen Säuren“ angekündigt. Er hatte die o-Chlorbenzoësäure aus Salicylsäure bereitet und vergebens versucht, sie in Salicylsäure zurück zu verwandeln.

Auf diesen Arbeitsgebieten traf Kekulé nicht nur, wie früher bereits hervorgehoben, mit W. H. Perkin und B. F. Duppa, sondern auch mit Wurtz, Kolbe, Lautemann und Couper zusammen; seine Untersuchungen vertrugen eigentlich keinen längeren Aufschub.

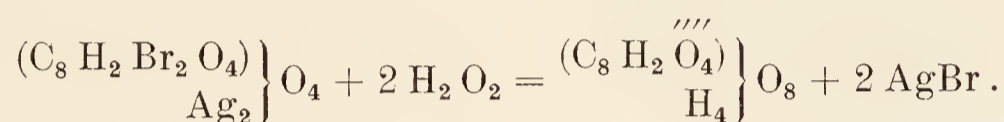
Wie wir aus dem weiter oben mitgeteilten Brief von Kekulé an Erlenneyer (16. 6. 59) erfuhren, war ihm in der Darstellung des neutralen Milchsäureäthers und dem Amid daraus Wurtz zugekommen.

Während Kekulé mit der Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure Perkin und Duppa zugekommen war, überholten ihn diese Forscher bei der Umwandlung von Bernsteinsäure in Weinsäure und ihre Arbeit muß daher zuerst besprochen werden. Bei der „*Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die Aepfelsäure*“ hatten Perkin und Duppa statt des erwarteten Chlorides der Monochlorbernsteinsäure: Fumarylchlorid erhalten²⁾. Sie sprachen damals die Ansicht aus, daß zwischen

¹⁾ A. 109, 279 (1859).

²⁾ Philos. Mag. [4] 17, 280 (April 1859); A. 112, 24 (1859).

Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure eine ähnliche Beziehung existiere, wie zwischen Essigsäure, Glycolsäure und Glyoxylsäure, die letztere von Debus¹⁾ entdeckt, hatten sie aus Dibromessigsäure²⁾ erhalten. Um diese Vermutung zu beweisen, versuchten sie Monobrom- und Dibrombernsteinsäure und ihre Silbersalze bei Gegenwart von Wasser in Aepfelsäure und Weinsäure zu verwandeln. Da sie bei der unmittelbaren Bromierung der Bernsteinsäure auf Schwierigkeiten stießen, erhitzten sie Succinylchlorid mit Brom³⁾, erhielten so das Dibromsuccinylchlorid, daraus Dibrombernsteinsäure und aus dem Silbersalz beim Kochen mit Wasser Traubensäure. Perkin und Duppa schrieben Typenformeln noch mit den alten Atomgewichten (C = 6, O = 8):



Ueber die Bromsubstitutionsprodukte der Bernsteinsäure und ihre Verwandlung in Weinsäure und Aepfelsäure⁴⁾.

Kekulé war es dagegen gelungen, aus der Bernsteinsäure unmittelbar durch Erhitzen mit Brom bei Gegenwart von wenig Wasser sowohl die gewöhnliche, schwer lösliche Dibrombernsteinsäure, als die von Perkin und Duppa nicht erhaltene Monobrombernsteinsäure zu bereiten. Durch Kochen des Silbersalzes der Dibrombernsteinsäure erhielt er ebenfalls optisch inaktive Weinsäure. Aus dem sehr leicht zersetzlichen Silbersalz der Monobrombernsteinsäure gewann Kekulé Aepfelsäure.

Die Bildung der Aepfelsäure und Weinsäure aus Bernsteinsäure interessierte vor allem Pasteur, er schrieb sofort an Kekulé darüber und bat um kleine Mengen dieser Präparate.

¹⁾ A. 100, 1 (1856).

²⁾ Quart. J. ch. soc. 12, 1 (1860; vorgelegt 18. Nov. 1859).

³⁾ Quart. J. ch. soc. 13, 102 (1861; vorgel. April 1860). A. 117, 130.

⁴⁾ Bull. Acad. Roy. Belge [2] 10, 63, vorgelegt 7. 7. 1860 (vgl. Seite 45). A. 117, 120 (29.12.1860). Die Angabe unter der Ueberschrift: „Der belgischen Academie mitgetheilt den 2. 7. 1860“ beruht auf einem Druckfehler. Die Abhandlung wurde in der Sitzung vom 7. 7. der Acad. vorgelegt. Band II, 148, 155.



Abb. 45. Louis Pasteur.
A. K.-Z.

Université de France.

Paris, le 14 août 1860.

École Normale Supérieure.

Monsieur et cher Confrère,

J'ai entendu dire que vous avez réussi à transformer l'acide succinique en acide malique, et par un procédé de même ordre en acide tartrique.

Je vous serais très obligé de porter votre attention sur la nature de l'acide malique que vous avez obtenu. Pour moi, je ne crois pas du tout vraisemblable que vos acides artificiels soient identiques aux acides malique et tartrique naturels. Ils doivent en différer notamment par l'absence de toute propriété optique rotatoire.

Vous m'obligerez infiniment si vous voulez bien m'envoyer une quantité très petite, ne fût-ce que quelques centigrammes, de vos acides ou de leurs sels. L'habitude que j'ai de manier ces sortes de produits me permettrait peut-être de décider la question

que je prends la liberté de vous soumettre avec plus de facilité qu'on en a ordinairement dans de pareilles études.

Veillez agréer, Monsieur et cher confrère, l'assurance de mes sentiments les plus-distingués.

L. Pasteur,

Administrateur de l'École Normale,

Directeur des Études Scientifiques.

45 rue d'Ulm.

Vorher hatten schon Perkin und Duppa ein Präparat ihrer bei der Zersetzung von dibrombernsteinsaurem Silber durch Kochen mit Wasser erhaltenen Weinsäure an Pasteur gesendet, der ihre Identität mit Traubensäure feststellte¹⁾. Kekulé hatte selbst bereits beobachtet, daß die von ihm aus dibrombernsteinsaurem Silber ebenso erhaltene Weinsäure die Ebene des polarisierten Lichtes nicht ablenkte²⁾.

Das allgemeine Problem sprach Kekulé in der Einleitung seiner Abhandlung damals in folgenden Worten aus: „Es ist dieß die Umwand-

¹⁾ Rep. chim. pure **2**, 419, 420 (1860) vgl. A. **117**, 132, Anm. (1861).

²⁾ A. **117**, 124 (1860). Band II, 151, 158.

lung einer organischen Säure in eine andere, die bei sonst gleicher Zusammensetzung eine andere Anzahl von Sauerstoffatomen enthält und deren *Atomigkeit* eine andere ist.“

An die Beschreibung seiner Versuchsergebnisse knüpft dann Kekulé folgende Betrachtungen:

„Es ist jetzt Thatsache, wie dieß Perkin und Duppa schon vor längerer Zeit vermuthet haben ¹⁾ daß die Aepfelsäure zur Bernsteinsäure in derselben Beziehung steht wie die Glycolsäure zur Essigsäure u. s. w. — Die Aepfelsäure und die Weinsäure finden also jetzt ihre natürliche Stelle in dem System der organischen Verbindungen, welches in der letzten Zeit von vielen Chemikern angenommen worden ist und von dem ich früher die leitenden Ideen mitgetheilt habe ²⁾).

„In der folgenden Tabelle ist diese Classification nochmals und zwar in etwas erweiterter Form mitgetheilt.“ Diese lehrreiche Tabelle enthält in der ersten Vertikalreihe die allgemeinen Formeln der ein- und mehrbasischen Alkohole, abgeleitet vom einfachen oder multiplen Wassertypus, in der zweiten, dritten und vierten Vertikalreihe die Formeln von ein-, zwei- und dreibasischen Säuren. Schwächen der Zusammenstellung liegen in der Stellung der Kohlensäure, der Glyoxylsäure und der Brenztraubensäure, wobei ich hinzufüge, daß die Richtigkeit der Stellung der Glyoxylsäure und der Brenztraubensäure von Kekulé selbst als fraglich angesehen wurde. Aus dem Vergleich der Basizität der Säuren mit der „Atomigkeit“, d. h. der Zahl der s. g. typischen Wasserstoffatome, leitet Kekulé folgendes Gesetz ab, mit dessen Entwicklung die Abhandlung schließt:

„Die Basicität einer Säure ist also unabhängig von der Atomigkeit ihres Radicals und von der Atomigkeit der Säure; sie ist unabhängig von der Gesamtzahl der typischen Wasserstoffatome; aber abhängig von der Anzahl der im Radical enthaltenen Sauerstoffatome.“ Zum Verständnis entnehme ich Kekulé's Classifications-Tabelle die allgemeinen Formeln für die dreisäurigen Alkohole und die mit ihnen verwandten dreiatomigen ein- und zweibasischen Säuren:

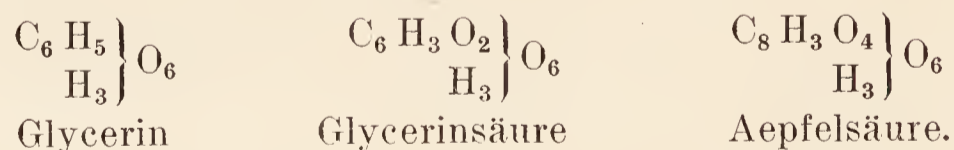
dreiatomig	$\left. \begin{array}{c} C_n H_{2n+1} \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$	$\left. \begin{array}{c} C_n H_{2n-3} \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$	$\left. \begin{array}{c} C_n H_{2n-5} \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$
	$\left. \begin{array}{c} C_3 H_5 \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$ Glycerin	$\left. \begin{array}{c} C_3 H_3 \Theta \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$ Glycerinsäure	$\left. \begin{array}{c} C_4 H_3 \Theta_2 \\ H_3 \end{array} \right\} \Theta_3$ Aepfelsäure

¹⁾ A. 112, 25 (1859); C. r. 48, 852 (1859). ²⁾ A. 106, 157 (1858). Band II, 118.

In der Zusammenstellung findet sich auch die folgende Formel für Zucker mit einem Fragezeichen: $\left. \begin{array}{l} \text{C}_6 \text{H}_7 \text{O} \\ \text{H}_5 \end{array} \right\} \text{O}_5$ Zucker? also fünfatomige Verbindung aber unter der Rubrik einbasischer Säuren.

Kekulé bedient sich in diesen Formeln der Gerhardt-Williamson'schen Atomgewichte, für die er schon in seiner Thiacetsäure-Abhandlung eingetreten war.

Im Anschluß an diese Arbeit sei darauf hingewiesen, daß Knop in dem chemischen Centralblatt¹⁾ in einem Bericht über die beiden Abhandlungen von Perkin und Duppa einer- und Kekulé andererseits behauptet, daß Kekulé's Tabelle, „wie sich Jedermann leicht durch einfaches Nachschlagen überzeugen kann, in allem Wesentlichen die von mir bereits 1855 entworfene Alkohol- und 1857 versuchte Säuretabelle ist. In meinem Handbuche der chem. Methoden S. 23 und 24²⁾ findet man Alles, was ich früher vereinzelt angegeben, zusammengestellt, namentlich S. 24 die Ableitung der Aepfelsäure, Weinsäure, so wie die übrigen ein- und zweibasischen Säuren von ihren Alkoholen.“ Nimmt man sich die Mühe, Knop's Ausführungen mit denen von Kekulé zu vergleichen, so erkennt man auf einen Blick den großen Fortschritt, das Eigenartige und Neue in Kekulé's Betrachtungen. Knop sieht noch in der Glycolsäure und Milchsäure zweibasische Säuren. Bei der Aepfelsäure und Weinsäure ist von keiner aufgelösten Typenformel die Rede, Knop verwendet empirische Molekularformeln und bezeichnet die beiden Säuren als zweibasische Säuren. Wie wenig Knop die Kekulé'schen Betrachtungen verstanden hatte, beweist er dadurch, daß er willkürlich — was ein Referent nie tun sollte — statt der Gerhardt-Williamson'schen Atomgewichte, die in Deutschland damals noch meist gebräuchlichen, halb so großen Atomgewichte anwendet, also die von Kekulé gebrauchten Formeln z. B. für die obigen drei Substanzen in folgender Weise umformt:



Daß man aus diesen Formeln die von Kekulé abgeleitete Gesetzmäßigkeit nicht einsehen kann, stört Knop nicht, darin trotz der von

1) Ch. C. N. F. 6 vom 27. 3. 1861.

2) Handbuch der chemischen Methoden, bearbeitet von Dr. Wilhelm Knop, 1859.

ihm beliebten Formeln die von Kekulé gefundene Gesetzmäßigkeit wörtlich anzuführen.

Von der Umwandlung der Essigsäure in Glycolsäure, der Bernsteinsäure in Aepfelsäure und Traubensäure gingen Kekulés berühmte Untersuchungen über die organischen Säuren aus, die ihn und seine Mitarbeiter beschäftigten, bis er die Benzoltheorie schuf und damit seine Arbeitsthemata hauptsächlich auf diesem Gebiet fand.

Um jene Zeit erfuhr Kekulé den ersten Angriff von H. K o l b e , dem noch viele andere folgen sollten. Eine Art Gegenstück zu Kekulés Abhandlung: „Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“¹⁾ bildete K o l b e s Abhandlung²⁾:

„Ueber den natürlichen Zusammenhang der organischen mit den unorganischen Verbindungen, die wissenschaftliche Grundlage zu einer naturgemäßen Classification der organischen chemischen Körper.“

Sie ist gegen die G e r h a r d t 'sche Typentheorie gerichtet und ihre weitere Entwicklung, die sie durch die Einführung der multiplen und gemischten Typen erfahren hatte.

Man hätte denken sollen, daß K o l b e sich zunächst bemühen würde, die Grundlagen der G e r h a r d t'schen Typenformeln, die G e r h a r d t'schen Atomgewichte für Sauerstoff, Schwefel und Kohlenstoff, als unrichtig nachzuweisen. Allein darauf geht K o l b e nicht ein.

Die Abhandlung Kekulés „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale“, in der er die Idee der Typen, die Valenztheorie entwickelt, den Begriff des Radicals und die Basicität der Radicale behandelt, veranlaßt K o l b e in der Einleitung zu folgender Auslassung:

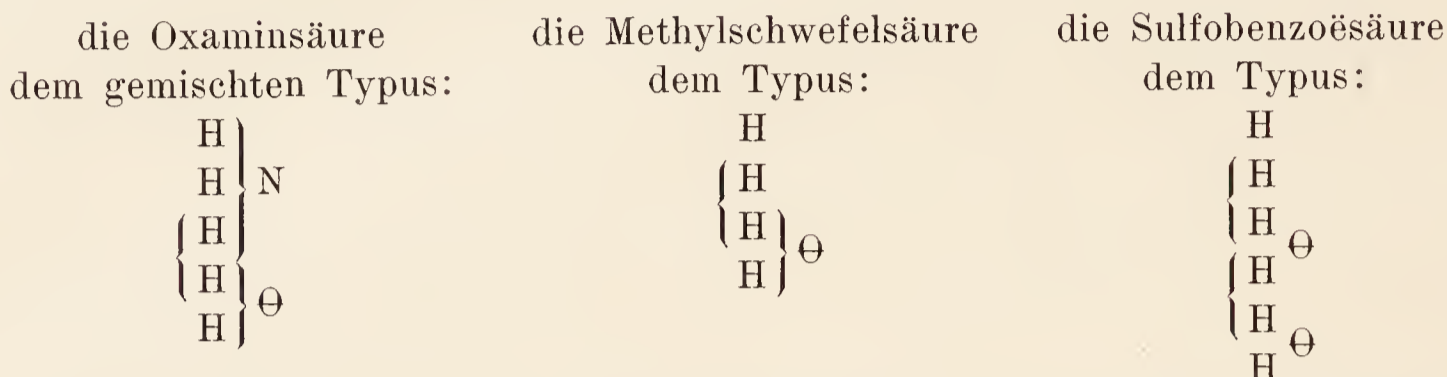
„Wie wahr es ist, was ich früher bemerkt, daß die Natur sich nicht darauf beschränkt, nur Variationen auf vier Thema (jene Typen) zu machen, geht zur Genüge schon aus den unnatürlichen Anstrengungen hervor, zu denen die Nachahmer G e r h a r d t's sich gedrängt sehen, um das System aufrecht zu erhalten. Man hat erkannt, daß jene vier Typen nicht ausreichen, um die große Anzahl organischer Verbindungen von den heterogensten Eigenschaften und der verschiedenartigsten Zusammensetzung von ihnen allein zu derivieren, und hat deßhalb

¹⁾ A. 106, 129 (1858).

²⁾ A. 113, 293 (1860). (A.)

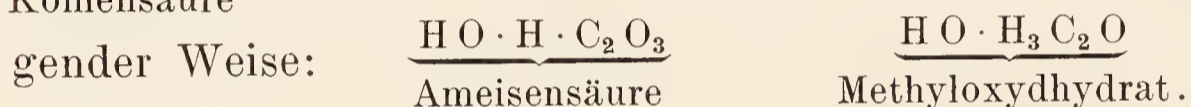
abgeleitete und sogar gemischte Typen¹⁾ erfunden, durch deren Handhabung die Chemie zu einem leeren Formelspiel geworden ist.“

Dazu die Anmerkung¹⁾: „Hier ein paar Beispiele davon. Es gehören, wie in diesen Annalen **104**, 137, 139 und 141 zu lesen ist, an:

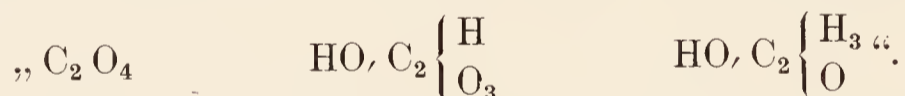


Diese Beispiele sind Kekulé's Abhandlung „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen u. s. w.“ entnommen.

Kolbe leitet dann die Alkohole, Aldehyde, Ketone und Carbon-säuren von der Kohlensäure ab, wobei er die Kohlensäure schreibt $\underline{2\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_4}$ und davon Ameisensäure und Methyloxyhydrat in folgender Weise:



Er sagt: „Wenn in der Kohlensäure eines der vier Sauerstoffatome gegen ein Atom Wasserstoff ausgetauscht wird, so resultirt die Ameisensäure, und wenn in analoger Weise noch zwei andere Sauerstoffatome durch Wasserstoff ersetzt werden, so entsteht Methyloxyhydrat“:



Hier wird nicht wie oben die Formel $2\text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_4$, sondern die Formel C_2O_4 benutzt, und es ist ganz unverständlich bei Benutzung der ersten Formel, warum das eine HO wegfällt und bei Benutzung der zweiten Formel, wo es herkommt.

Die Formel C_2O_4 benutzt er dann zur Ableitung der Formeln der Aldehyde, Ketone und Alkohole, zur Prognose der sekundären und tertiären Alkohole, kurz als Typus.

Kekulé ließ Kolbe's Angriff zunächst unbeantwortet. H. Kopp aber, der im Jahresbericht der Chemie Kolbe's Arbeit zu besprechen hatte, hielt ihm vor¹⁾:

„Kolbe spricht sich noch dagegen aus, daß die organischen Verbindungen allgemein auf die Typen Wasserstoff, Wasser und Ammoniak

¹⁾ Jahresb. d. Chemie 1860, 219.

zu beziehen seien, wie auch gegen die in neuerer Zeit versuchte Annahme gemischter Typen. Doch bekennt er sich faktisch als Anhänger der „Typentheorie“, indem er die organischen Körper als Abkömmlinge unorganischer Körper auffaßt.“

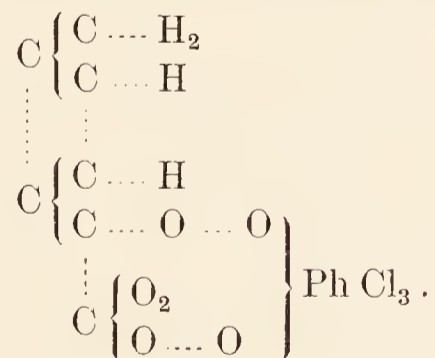
A. Wurtz¹⁾ schließt seine an den Bericht über Kolbes Abhandlung im *Répertoire de chimie pure* geknüpften Beobachtungen mit den Bemerkungen:

„Monsieur Kolbe a si bien adopté l'idée fondamentale des types, que non seulement il veut les multiplier, mais encore qu'il admet comme Gerhardt des types condensés, ce sont les molécules d'acide carbonique.“

„Si donc les idées de ce chimiste présentent quelque chose de nouveau, l'innovation réside plutôt dans la forme que dans le fond, et je crois avoir montré que la forme même n'est pas heureuse: à vrai dire, il combat les types de Gerhardt et il les contrefait.“

Der nächste Angriff Kolbes sollte auch Kekulé auf den Kampfplatz rufen.

Wie bereits oben erwähnt, führte Kekulé in Gent auch die in Heidelberg von ihm bereits begonnenen Versuche über die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure weiter. Auf diesem Gebiet traf Kekulé mit Archibald Scott Couper einer- und mit Kolbe und Lautemann andererseits zusammen. Couper's *Untersuchungen über die Salicylsäure*²⁾ fallen bereits in das Jahr 1858, er hatte bei der Einwirkung aequi-molekularer Mengen Salicylsäure oder Gautheriaöl und Phosphorpentachlorid aufeinander eine bei 285—295° unter gewöhnlichem Druck siedende Flüssigkeit erhalten, nach der Formel $C_7H_4Cl_3PhO_6$ zusammengesetzt, der er den Namen „*Terchlorophosphate de Salicyle*“ auf Grund folgender Konstitutionsformeln beilegte:



¹⁾ Repert. chim. pure 2, 359 (1860).

²⁾ A. 109, 369—373 (21. 3. 1859), 110, 50 (16. 4. 1859); C. r. 46, 1107 (1858): The Edinburgh New Philosophical Journal. New series, 8, 213—217 (1858).

Ich erinnere daran, daß Couper zwar für Kohlenstoff das Gerhardt'sche Atomgewicht = 12 annahm, aber für Sauerstoff an dem Aequivalent 8 festgehalten hatte.

Die Bildung dieser Verbindung hatten weder Gerhardt¹⁾ noch Chiozza²⁾ noch Drion³⁾ zu beobachten vermocht und letzterer hielt seine Angaben über die Existenz des Salicylchlorürs aufrecht, obgleich die Verbindung nicht von ihm analysiert worden war.

Schon in Heidelberg hatte Kekulé begonnen, sich mit der Salicylsäure zu beschäftigen — vgl. S. 84 — und diese Versuche sobald als möglich in Gent wieder aufgenommen, deren Ergebnisse er der Belgischen Akademie in der Sitzung vom 4. Aug. 1860 vorlegte:

„*Faits pour compléter l'histoire de l'acide salicylique et de l'acide benzoïque.*“⁴⁾

Die deutsche Abhandlung Kekulés, die er der Redaktion der Annalen einreichte, erschien erst Anfang 1861 unter dem Titel:

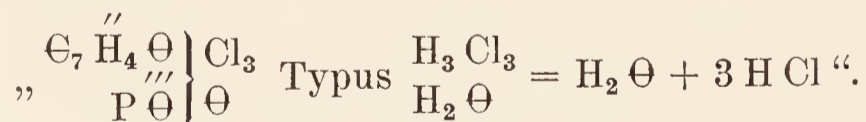
*Beiträge zur Kenntniss der Salicylsäure und der Benzoësäure*⁵⁾.

Sie unterscheidet sich von der französischen Abhandlung durch die Mitteilung der Beleganalysen und eine Nachschrift, in der Kekulé feststellt, daß er die Abhandlung der Belgischen Akademie bereits eingereicht hatte, als das Heft der Annalen erschien, in dem die Abhandlung von

Kolbe und Lautemann: *Ueber Constitution und Basicität der Salicylsäure*⁶⁾

stand.

Kekulé erörtert einleitend die früheren Angaben von Couper, Drion, Gerhardt, Chiozza über die Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Salicylsäure. Er gibt für die von Couper beschriebene Verbindung die Formel:



Man ersieht aus dieser Formel nicht, wie die mehratomigen Radi-

¹⁾ A. 89, 360 (11. 3. 1854). ²⁾ A. 83, 317 (10. 9. 1852).

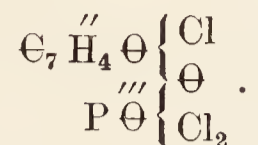
³⁾ A. 92, 313 (1. 5. 1855).

⁴⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 10, 337—350 (1860). Band II, 162.

⁵⁾ A. 117, 145—164 (4. 2. 1861). Band II, 171.

⁶⁾ A. 115, 157—206 (11. 8. 1860).

kale den Zusammenhalt der Atome rechts von der Klammer bewirken, der einleuchtet durch folgende Schreibweise:



Die Formel Kekulé's unterscheidet sich von der Couper's nicht nur durch $\Theta = 16$, statt $O = 8$, sondern auch dadurch, daß in Couper's Formel sämtliches Chlor an Phosphor gebunden ist.

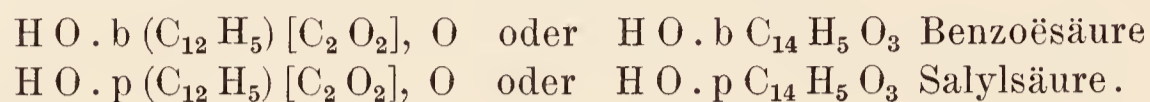
Kekulé wiederholte Couper's Versuch mehr als 20mal, ohne den von ihm beschriebenen Körper gewinnen zu können. Und doch hatte Couper recht, wie R. Anschütz und Georg Dunning Moore, allerdings erst 25 Jahre später, bewiesen¹⁾. Kekulé erhielt stets Chlorbenzoylchlorid, aus dem er die Säure, mehrere Salze, den Aethylester, Amid und Anilid bereitete, und die Nitrochlorbenzoësäure. Vergebens versuchte er, aus dem Silbersalz der Chlorbenzoësäure durch Erhitzen mit Wasser die freie Säure und ihren Ester durch Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge in Salicylsäure überzuführen. Erst durch schmelzendes Kalihydrat gelang die Umwandlung in Salicylsäure. Mit Jodwasserstoffsäure dagegen ging die Chlorbenzoësäure in Phenol und Kohlensäure über.

Zum ersten Mal machte hier Kekulé mit der Isomerie aromatischer Substanzen persönlich Bekanntschaft, wie sie die Salicylsäure- und die entsprechenden Oxybenzoësäure-Abkömmlinge zeigten. Im Vergleich zu den nur in einer Modifikation bekannten Verbindungen Chloressigsäure, Glycolsäure und Glycocoll meint damals Kekulé: „Man könnte daher annehmen, es gäbe für die aromatischen Körper zwei parallel laufende Reihen isomerer Substanzen, während für die Fettkörper nur eine Reihe entsprechender Verbindungen existirt.“

Aus Kolbes und Lautemann's Abhandlung hebe ich folgende Stellen hervor: Die beiden Gelehrten stellten durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure und Destillation ebenfalls das Chlorid der Chlorbenzoësäure dar, der sie den Namen Chlorsalylsäure beilegte. Die Couper'sche Verbindung beobachteten sie ebensowenig wie Kekulé und citiren die Arbeit überhaupt nicht. Durch Reduction der Chlorsalylsäure mit Natriumamalgam erhielten sie eine der Benzoësäure ähnliche, aber isomere Säure, der sie den Namen *Salylsäure* gaben;

¹⁾ A. 228, 308 (18. 5. 1885).

sie schmolz bei 119° , die Benzoësäure bei 121° . Die Constitutionsformeln beider Säuren unterscheiden sie durch Einschlebung eines „b“ in die Formel der Benzoësäure oder Benzylkohlenensäure und eines „p“ in die Formel der Salylsäure oder Phenylkohlenensäure:



Kolbe und Lautemann nehmen in der Salicylsäure und der davon verschiedenen Oxybenzoësäure verschiedene Radikale an, ebenso in der Benzoësäure und der aus der Salicylsäure erhaltenen Chlorsalylsäure und der durch Reduktion dieser mit Natriumamalgam erhaltenen Salylsäure. Sie beziehen diese Säuren auf die Kohlenensäure und nennen die Salylsäure (Schmp. 119°) Phenyl-, die Benzoësäure (Schmp. 121°) Benzylkohlenensäure, so kommt in die Formel für Benzoësäure das „b“ und in die Formel der Salylsäure das „p“. Daß die Salylsäure mit der Benzoësäure identisch ist, bewiesen einige Zeit später E. Reichenbach und F. Beilstein¹⁾.

Bei der Besprechung der Basicität der Salicylsäure benutzt Kolbe unter anderem folgende Ansicht als Beweisgrund: „Nur einbasische Säuren aber haben zugehörige Aldehyde und Alkohole, und darum muß auch die Salicylsäure einbasisch sein u. s. w.“

Daran knüpft er folgenden gegen Wurtz und gegen Kekulé gerichteten Ausfall:

„Die Versuche einiger Chemiker auch für zweibasische Säuren Alkohole und Aldehyde nachzuweisen, z. B. das Aethylenoxyhydrat als Alkohol und das Glyoxal als Aldehyd der zweibasischen Oxalsäure zur Geltung zu bringen, sind unwissenschaftliche Spielereien, die hier keine Berücksichtigung verdienen.“

Als Kolbe sich in dieser Art äußerte, waren nicht nur die ausgezeichneten Arbeiten von Debus²⁾, der durch Oxydation des Aethylalkohols mit Salpetersäure Glyoxalsäure und Glyoxal erhalten hatte, längst ausgeführt, sondern es lagen die Versuche vor von Wurtz³⁾, der zeigte, daß durch Oxydation von Glycol und Salpetersäure: Glycolsäure und Oxalsäure entstehen. Schon im Frühjahr des Jahres 1859 war die erste Lieferung von Kekulés organischer Chemie

¹⁾ A. 132, 137 (1864).

²⁾ A. 100, 1 (1856); 102, 20 u. 30 (1857).

³⁾ C. r. 44, 1306 (1857); A. 103, 366 (1857).

erschienen. Dort hieß es: „Von den beiden Wasserstoffatomen der Glycolsäure (und der Milchsäure) zeigt der eine also dasselbe Verhalten wie der Wasserstoff des Alkohols, der andere dasselbe wie der Wasserstoff der Essigsäure. Die Glycolsäure steht in dieser Beziehung in der Mitte zwischen dem Glycol und der Oxalsäure, von welchen das erstere ein zweisäuriger Alkohol, die letztere eine zweibasische Säure ist“¹⁾.

H. D e b u s der Entdecker des Glyoxals ließ sich den auch gegen ihn gerichteten Angriff nicht gefallen und schrieb K o l b e folgendes ins Stammbuch: „Bringen wir vorstehenden Passus in eine anständige Form und lassen wir die Beilage der unwissenschaftlichen Spielereien unberücksichtigt, so heißt er: Zweibasischen Säuren können weder Aldehyde noch Alkohole entsprechen“²⁾.

Unberechtigter und unglücklicher konnte man nicht gut die Kekulé'sche Klassifikation dieser zweifunktionellen Verbindungen angreifen. Die mißachtende hochmütige Art K o l b e s war besonders einem jüngeren Gelehrten gegenüber nicht am Platze, der sich durch seine experimentellen und theoretischen Abhandlungen so rasch einen berühmten Namen verschafft hatte. Auch war der Angriff auf einen Mann unklug, dessen hervorstechendste Gabe sein kritischer Verstand war, verbunden mit einem scharfen Blick für das Lächerliche — dazu war Kekulé stolz und streitbar genug, wie noch mehr fast aus seinem Briefwechsel, als aus seinen Abhandlungen hervorgeht. Genug, er blieb K o l b e die Antwort nicht schuldig. Am Schlusse seiner oben besprochenen deutschen Abhandlung wendet er sich gegen K o l b e und L a u t e m a n n, deren Abhand-



Abb. 46. Heinrich Debus.

¹⁾ Vgl. Organische Chemie, Bd. I, 130.

²⁾ A. 118, 253 (1861).

lung er noch nicht kannte, als er seine Versuche der belgischen Akademie vorlegte und schreibt:

„Nach den von diesen Chemikern mitgetheilten Versuchen kann kein Zweifel darüber sein, daß die aus Salicylsäure dargestellte Benzoësäure (Salylsäure) von der gewöhnlichen Benzoësäure verschieden ist. Ich halte es indessen selbst jetzt noch für ungeeignet, auf theoretische Betrachtungen einzugehen, weil der für solche Betrachtungen nöthige thatsächliche Boden fehlt. Hat doch selbst K o l b e , der es bis jetzt in der wahren Erkenntniß der wirklichen Lagerung der Atome am weitesten gebracht hat, in der Constitution dieser Körper keinen anderen Unterschied auffinden können, als daß der eine, neben den Elementen, die sonst organische Verbindungen zusammensetzen, noch ein weiches „b“, der andere dagegen ein hartes „p“ enthält.“

„Was mich aber weiter noch von einer Discussion dieser Frage abhält, ist der Umstand, daß dieselbe nicht wohl gegeben werden könnte, ohne die theoretischen Ansichten K o l b e 's (die sich bis jetzt von einer Abhandlung zur anderen stets geändert haben) und gleichzeitig die Art, wie er gelegentlich der Auffindung und Veröffentlichung seiner Ansichten andere Chemiker behandelt, zu kritisiren; eine Kritik, die ich wenn thunlich ganz, jedenfalls so lange als möglich vermeiden möchte.“

Der internationale Chemiker-Kongreß in Karlsruhe am 3., 4. und 5. September 1860.

Vorbereitung.

Zu den deutschen Fachgenossen, durch die K e k u l é die Beziehungen zu seiner Heimat pflegte, gehörte vor allem K a r l W e l t z i e n , der, wie wir schon weiter oben hörten, an der Technischen Hochschule in Karlsruhe ein für die damalige Zeit vortrefflich ausgestattetes chemisches Institut leitete. K e k u l é fragte ihn um Rat über die Leuchtgas-einrichtung für das Genter Laboratorium und schilderte ihm vorher seine ersten Eindrücke in der fremdartigen Musenstadt. Bei einem Besuche, den Kekulé während der Herbstferien 1859 W e l t z i e n abstattete, entwickelte er ihm die Idee, einen internationalen Chemikerkongreß nach Karlsruhe zu berufen, um über die Grundbegriffe: *Atom, Molekül, Aequivalent* eine Uebereinstimmung unter den Chemikern zu erzielen und so eine einheitliche Schreibweise der chemischen Formeln herbeizuführen. W e l t z i e n griff den Gedanken mit Begeisterung auf und schrieb deshalb im Laufe des Wintersemesters an A. W u r t z in Paris und A. W. H o f m a n n in London. Am 5. März 1860 teilte er Kekulé mit, daß W u r t z „mit der größten Freude auf das Project“ eingeht, während ihm H o f m a n n antwortete, „daß er kein Vorkämpfer wäre und sich nicht an die Spitze stellen möchte, indessen wolle er damit nicht gesagt haben, daß er nicht kommen würde.“ W e l t z i e n entwickelt dann einige Punkte, die auf dem Kongreß zu behandeln sein würden. Kekulé's Antwort enthält sein Programm:

Gent, 14. März 60.

Verehrtester Freund!

Ich habe mit wahrer Freude aus Ihrem werthen Briefe gesehen, daß die Idee des internationalen Chemikerkongreßes bei Ihnen nicht in Vergessenheit gerathen ist und daß sie bereits an Wurtz und Hofmann geschrieben haben. Mit Wurtz hatte ich gelegentlich meines letzten Aufenthaltes in Paris darüber gesprochen. Damals schwärmte er so zu sagen für die Sache und ich sehe mit Vergnügen aus Ihrem Briefe, daß er auch jetzt noch geneigt ist, eine erste Liebhaberrolle zu übernehmen. Wurtz ist, nach meiner Ueberzeugung, die wichtigste Persönlichkeit und



Abb. 47. Karl Weltzien¹⁾.
A. K.-Z.

wenn er sich mit an die Spitze stellt, so ist die Sache halb gewonnen. Daß Hofmann sich dazu nicht „hergeben“ will, habe ich fast vorausgesehen; dieß schadet indessen Nichts, wenn er nur kommt! Er hat sonst nie in Theorie die Initiative ergriffen, es ist also nicht mehr als billig, daß er es auch jetzt anderen überläßt. Ich denke er wird sich überreden lassen zu kommen, und dann sind wir sicher, daß sein gewichtiges Wort in unsere Wagschale fällt. —

Was nun meine geringe Persönlichkeit betrifft — da Sie denn doch vorschlagen, daß wir beide und Wurtz die erste Initiative übernehmen sollen — so bin ich mit Vergnügen bereit, in solcher Gesellschaft die Verantwortlichkeit und die Ehre davon mit zu übernehmen. Ich bin bescheiden genug, um mich für einen „Vorkämpfer“ zu halten,

und bin hinlänglich anmaßend, um der Ansicht zu sein, daß ich der guten Sache etwas nützen kann. Ich habe noch so einige theoretische Kleinigkeiten in petto, die vielleicht geeignet sind, manche Zweifel zu heben und manches Unzusammenhängende in Zusammenhang zu bringen.

Was mich am meisten beunruhigt, ist die Frage, ob die hohen Herrn der Wissenschaft: Liebig, Rose, Mitscherlich, Bunsen etc. sich „dazu hergeben“ werden. Der letztere kann sich nicht wohl ausschließen, wenn die Sache in Carlsruhe vor sich geht, und darin sehe ich einen Hauptvorteil dieses Platzes als Versammlungsort, der mir persönlich, wie ich wohl nicht zu versichern brauche, angenehmer ist als irgend ein anderer. Die drei ersteren werden zwar schwerlich besondere Klarheit in die Verhandlungen bringen, aber ihr Heiligenschein könnte dazu beitragen, das Ganze in besseres Licht zu setzen. Wöhler scheint mir ganz besonderer Aufmerksamkeit werth; es wäre vielleicht geeignet, wenn Sie bald an ihn darüber schreiben. Ich bin bereit, an Liebig zu schreiben, wenn Sie es nicht lieber selbst übernehmen. Sollte man nicht Magnus bei der Gelegenheit zu den Chemikern zählen? Daß sich die jüngere Generation, selbst Strecker, Gorup, Babo, Limpricht betheiligen, daran zweifle ich kaum. Wenn erst einmal die Hauptleute geworben

¹⁾ Karl Weltzien von K. Birnbaum: B. 8, 1698 (1875).

sind, dürfen Briefe nicht gespart werden. — Daß nur Docenten der Chemie Theilnehmer des Congreßes werden sollen, scheint mir berechtigt, wenigstens sollten nur diese stimmberechtigt sein. Vielleicht könnte man die Clausel hinzufügen „und sonst ältere Chemiker von anerkanntem Verdienst um die Wissenschaft“. Die Berathungen sollten nach meiner Ansicht öffentlich sein. —

Ich lasse für den Augenblick die Frage unberührt welche Chemiker brieflich aufgefordert werden sollten. Im Allgemeinen scheint mir möglichst weit gegriffen werden zu müssen. Dazu ist übrigens noch Zeit. —

Wichtiger ist es, sich jetzt schon darüber zu verständigen, welche Richtung man dem Ganzen geben will und was als Zweck und Hauptaufgabe des Congreßes hingestellt werden soll. Mir scheint der Congreß kann auf keinen Fall für die Minorität (und noch weniger für die Abwesenden) bindende Majoritätsbeschlüsse faßen. Nichts destoweniger wäre Abstimmen in manchen Fällen vortheilhaft, des moralischen Gewichtes wegen. Diskussion einzelner Hauptfragen führt vielleicht dazu, Irrthümer aufzuklären und so Parthei zu gewinnen.

Man könnte also vielleicht als Hauptzweck hinstellen:

1) Durch Austausch der Ansichten und Diskussion einzelner Hauptfragen sich zu verständigen, welche der jetzt schwebenden Theorien den Vorzug verdient.

2) Eine Uebereinkunft zu treffen oder wenigstens vorzubereiten, um gleiche Gedanken in gleicher Form, sowohl in Wort als Schrift auszudrücken. Dazu gehört z. B.:

a) Feststellen, welche Worte für bestimmte Begriffe zu brauchen sind, so z. B. Aequivalent, Atom, Molecül, atomig, basisch, Atomigkeit, Basicität, 2 oder 4 volumig etc. etc.

b) Durch welche Symbole sollen die Atome und durch welche die Aequivalente der Elemente ausgedrückt werden. Darüber ist eine Uebereinkunft nöthig, um übereinstimmende Schreibweise atomistischer Molecularformeln einerseits und der Aequivalentformeln andererseits zu ermöglichen.

c) Uebereinkunft über Schreibweise der rationellen Formeln. Das heißt nicht etwa Diskussion der verschiedenen rationellen Formeln, sondern nur: welche Stellung der Buchstaben soll benutzt werden, um einen und denselben Gedanken auszudrücken.

d) Anbahnung einer gleichmäßigen und rationellen Nomenklatur. —

Es ist von vornherein nicht zu erwarten, daß über alle diese Punkte eine vollständige Verständigung direct erzielt werden kann. Aber sie kann für die Zukunft vorbereitet werden und der Congreß könnte eine später zu treffende Uebereinkunft vielleicht dadurch vorbereiten, daß er eine aus wenig Mitgliedern bestehende Commission beauftragt, über einzelne Punkte detaillirte Vorschläge auszuarbeiten, die einem späteren Congreß vorgelegt werden könnten.

Als weiterer Zweck könnte dann der von Ihnen angeregte Punkt beigefügt werden: Gelehrte Gesellschaften, welche über Geldmittel verfügen, dazu zu veranlassen, exacte Arbeiten über physicalisch-chemische Gesetzmäßigkeiten im Allgemeinen — Atomgewichte und Dampfdichten ins Besondere, — ausführen zu laßen. —

Ich sehe jetzt schon voraus, daß die Anwendung der neuen Typentheorie auf

die Unorganische Chemie eine besondere Schwierigkeit darbieten und eine gewaltige Opposition hervorrufen wird. Wenn Odling kommt, so finde ich in ihm eine wesentliche Stütze. Wenn nicht, so denke ich es soll auch so gelingen, den Herren zu zeigen, daß die neue Typentheorie nicht nur anwendbar ist, sondern daß sie vor dem Dualismus nicht unbedeutende Vorzüge darbietet. Ich habe mich seitdem wiederholt mit Formulirung der unorganischen Verbindungen beschäftigt und würde, wenn die Sache überhaupt zu Stande kommt, mir wohl die Mühe nehmen, diesen Gegenstand systematisch zu behandeln. Ich zweifle kaum, daß es für alle genauer bekannten Elemente ausführbar ist. Für die anderen muß man sich eben mit den bis jetzt bekannten Analogieen begnügen. Besonders schön finde ich die typischen Formeln für die Arsen-, Antimon- und Wismuthverbindungen, für die Brechweinsteine, Uran, Aluminium, namentlich Aluminate, für Siliciumverbindungen, Silicate bis in die Feldspathe und Zeolithe. — Für die Säuren (des Chlors und Stickstoffs namentlich) genügt die typische Darstellung allein nicht. Es geht da wie in der organischen Chemie auch; denn ich wüßte nicht, daß die typische Darstellung auch nur die Beziehung des Methyl's zum Aethyl ausdrückt. Eine überraschende Uebersichtlichkeit wird dagegen erlangt, wenn man die Ansichten, die ich in ihren Hauptzügen mitgetheilt habe, etwas weiter ausdehnt. Eine Art Homologie, d. heißt: Aneinanderlagerung gleichartiger Atome, erklärt in der unorganischen Chemie ebensoviel wie in der organischen. —

Eine vernünftige Nomenklatur wird wohl am wenigsten direct erreichbar sein. Dieß wäre gerade eine Aufgabe für eine Commission. Ich bin im Allgemeinen der Ansicht, daß zu jedem abgerundetem System mit Leichtigkeit eine Nomenklatur gefunden werden kann. Aber ich leugne nicht, die verschiedenen Versuche der Neuzeit haben nicht meinen Beifall. Von den neuen Namen Ihres Buches z. B. gefällt mir nur die eine Hälfte. Doch davon gelegentlich mündlich. Dieses Ihr Machwerk, wie Sie es nennen, habe ich seiner Zeit erhalten und sage Ihnen dafür besten Dank. Es leistet uns im Laboratorium treffliche Dienste und erspart manche Rechnung. (Die Berechnung der Hippursäure ist übrigens falsch; ich theile Ihnen das mit, um Ihnen zu zeigen, daß wir das Buch benutzen.)

Gorup hat mir vor kurzem die Freude gemacht, mir den organischen Theil seines Lehrbuchs zusenden zu laßen. Ich halte das Werk für das beste Lehrbuch, welches jetzt existirt und habe mich namentlich gefreut über die Art, wie er die Theorie und mich behandelt.

Schließlich bitte ich Sie noch, mir bald (jedenfalls vor Ostern) noch ein paar Worte zu schreiben, namentlich in Betreff des von Ihnen vorgeschlagenen Rendezvous in Paris. — Besprechen Sie sich doch mit Hofr. Bunsen: ob er nicht mit kommt. Bei meinem letzten Aufenthalt in Heidelberg hatte er nicht übel Lust, während der Osterferien mit Roscoe in Paris zusammenzutreffen. Man hatte sogar projectirt, von Paris hierher und nach Brüssel zu gehen und vielleicht sogar einen Abstecher nach England zu machen.

Ich meinerseits werde vielleicht während der Osterferien nach Deutschland kommen, um der Hochzeit meiner Nichte beizuwohnen. Da der Tag noch nicht festgestellt oder mir wenigstens nicht bekannt ist, so kann ich noch nicht angeben, wann ich komme, oder ob überhaupt. Nach Paris werde ich jedenfalls auf ein paar

Tage gehen und ist es mir gleichgültig wann. Ich bitte Sie also, mir Ihre Pläne mitzutheilen. Die erwähnte Hochzeit kann mich nicht daran hindern. Ein Zusammentreffen mit Ihnen und Besprechung unserer revolutionären Pläne geht vor und ist mir ein hinlängliches Motiv, selbst wenn ich meine Anwesenheit schon zugesagt haben sollte, wieder abzuschreiben. Wenn es die Zeit erlaubt, so werde ich vielleicht schon während der Osterferien, jedenfalls im Lauf des Sommers, einmal nach England gehen um Hofmann, Williamson, Frankland und Odling zu werben.

In der Hoffnung bald von Ihnen zu hören, mit freundlichem Gruß

Ihr ergebener Freund

Aug. Kekulé.

P. S. Was ich oben über Zweck und Aufgaben des Vereins (oder Congreßes) sage, soll nicht etwa ein Programm sein. Dieses muß wohl etwas vollständiger werden. Wenn die Sache erst einmal angebahnt ist, müßte man nach meiner Ansicht verschiedene Chemiker auffordern, sich darüber auszusprechen, welche Fragen sie vom Kongreß behandelt wünschen. Aus diesen Privatmittheilungen wäre dann das Programm zusammenzustellen. Von den Engländern ist noch Brodie ganz besonders zu berücksichtigen, er ist entschieden einer der philosophischsten Köpfe in der Chemie. Ich will an Odling schreiben, daß er mit ihm von unseren Plänen spricht.

Die von Kekulé, Weltzien und Wurtz geplante Zusammenkunft fand Ende März 1860 in Paris statt. Kekulé war von Baeyer begleitet, gleichzeitig war Roscoe dort. Die Verabredungen gewannen eine feste Gestalt, die nötigen Vorarbeiten wurden verteilt. Kekulé übernahm es, die englischen Forscher Alex. Williamson, Odling, Brodie und Frankland, die deutschen Liebig, Will und Limpricht, sowie seinen belgischen Kollegen und Freund Stas zur Teilnahme an dem Kongreß zu bewegen. Ein lebhafter, größtenteils erhaltener Briefwechsel zwischen Kekulé, Wurtz und Weltzien, sowie zwischen besonders dem letzteren und den hervorragendsten in- und ausländischen Chemikern damaliger Zeit bereitete den Kongreß vor. Da es Kekulé an Zeit mangelte, vor dem Kongreß selbst nach England zu gehen, so übernahm es Foster, dort dafür zu wirken.

Die meisten namhaften Chemiker, an die sich Kekulé, Weltzien und Wurtz wandten, um ihre Unterschrift für den Aufruf zu erlangen, hielten eine solche Versammlung für sehr zweckmäßig, ja für dringend wünschenswert.

Interessant ist vor allem Liebig's Ansicht, er schreibt darüber an Kekulé:

Mein theurer Freund!

München 21. April 60.

Was Sie vorhaben, ist eine nützliche, ja sehr nothwendige Verständigung und ich wünsche sehnlich, daß die productiven und einflußreichen Chemiker, mit denen

Sie in Verbindung getreten sind, über die Grundbegriffe, Bezeichnungsweise und über die Schreibart der Formeln zu einer Vereinigung kommen möchten. Es besteht in diesen Dingen eine Verschiedenheit und eine Verwirrung, welche das Studium ganz außerordentlich erschwert.

So sehr ich mich an der Lösung der sehr schwierigen Aufgabe auch theiligen möchte, so bin ich doch gezwungen, darauf zu verzichten, in dem der elende Zustand, in dem ich mich stets noch befinde, mir keine Hoffnung läßt der Versammlung, die so viele Namen meiner jüngeren Freunde in sich schließt, beizuwohnen. Was sie aber beschließen wird, muß zu etwas Gutem und zur Ordnung führen und ich nehme keinen Anstand im Voraus jeden der gefaßten Beschlüsse zu unterschreiben.

Herr Stas hat mir viel von Ihnen erzählt, von dem wahren Wohlwollen welches der Minister für Sie hegt, und wie zufrieden man ist, Sie für Belgien gewonnen zu haben. Ich freue mich aus Ihrem Briefe zu entnehmen, daß Ihre Wünsche bezüglich des Laboratoriums nach und nach in Erfüllung gehen.

Mit herzlicher Anhänglichkeit

Ganz der Ihrige

Just. Liebig.

Kolbe verhielt sich natürlich ablehnend. Ich lasse den seine Haltung begründenden Brief an Weltzien folgen:

Hochgeehrter Herr College!

In Erwiderung Ihrer gestrigen Zuschrift kann ich nur meine volle Zustimmung dazu aussprechen, daß es im höchsten Grade wünschenswerth wäre, wenn eine Einigung der Chemiker bezüglich der von Ihnen angedeuteten Punkte zu Stande käme. Allein um ganz offen meine Meinung zu sagen, kein Zeitpunkt scheint mir dazu ungeeigneter, als eben der jetzige. Es ist vorauszusehen, daß auf einem jetzt anzustellenden Kongreß die von Gerhardt und Williamson eingeführte chemische Anschauungsweise, auf welche Wurtz, Kekulé, Limpricht ff. neue unfruchtbare Pfropfreiser gesetzt haben, dominiren, und daß sie für alle Resolutionen maßgebend sein wird. Ich hege nun aber die Ueberzeugung, daß diese Richtung, deren Produktionskraft bereits erloschen ist, sich überlebt hat, und daß daher Normen, welche auf dieser Basis jetzt eingeführt werden, in aller kürzester Zeit durch neue ersetzt werden müssen.

Diese und noch andere Gründe verhindern mich, Ihren Wunsch diesmal zu erfüllen.

Mit ausgezeichnete Hochachtung

Ihr ganz ergebenster

Marburg, den 17. April 1860.

H. Kolbe.

Von den französischen Chemikern stand nur Berthelot der Congreßidee abgeneigt gegenüber. In einem übermüthigen Briefe, in dem er auch seine Aufnahme in die französische chemische Gesellschaft zu Paris schildert, berichtet Kekulé darüber an Weltzien:

„Gent 17. April 1860.

Werthester Herr Hofrath!

Samstag Abend bin ich mit Baeyer wieder hier angekommen. In Paris haben wir nach Ihrer Abreise nichts besonderes mehr erlebt. Das Wetter war stets unfreundlich, viel Regen und greulicher Schmutz. Roscoe war von seinen Damen stark in Anspruch genommen. Das einzige Ereigniß, freilich von sehr unbedeutender Bedeutung, war die Sitzung der Société chimique. Ein schöner Saal und eine schöne Sitzung. Von allen Chargirten war nur Leblanc anwesend. Präsident, die 4 Vicepräsidenten, der andere Sekretär und sämtliche membres du conseil glänzten durch Abwesenheit. Statutenmäßig war also keine Sitzung möglich; zudem kein Vortrag angemeldet. Nach langem Warten und Zögern theilt Leblanc die traurige Lage mit. Man bereitet sich schon zum Weggehen, da constituirt sich der älteste der anwesenden Mitglieder, ein x Apotheker, zum statutenwidrigen Präsidenten und eröffnet die Sitzung. Das Protocoll wird verlesen, über ein paar in der vorigen Sitzung vorgeschlagene Mitglieder abgestimmt, endlich schlägt Leblanc in seinem und Wurtzs Namen (ohne Vollmacht!) meine Wenigkeit als Mitglied vor. Der Präsident schlägt vor, dieses ausländische Wunderthier mit besonderer Berücksichtigung des Umstandes, daß es dumm genug gewesen sei, einer so interessanten Sitzung beizuwohnen, statutenwidrig durch Acclamation sofort zum membre zu erwählen, was dann auch sofort mit Kopfschütteln geschieht. So bin ich also Mitglied einer gelehrten Gesellschaft. Vorausgesetzt, daß nicht die nächste Sitzung diese als statutenwidrig cassirt, was ich, wenn ich membre président wäre, jedenfalls beantragen würde.

Was nun unser Geschäft angeht, so habe ich darin keine besonderen Fortschritte gesehen oder gemacht. Wurtz hat von Hofmann einen Brief, der ihn in wahre Schwärmerei versetzte. Hofmann sei mit Leib und Seele für das Unternehmen und zu Allem bereit. Den Brief aber habe ich nicht gesehen. Deville hat fest zugesagt. Berthelot dagegen rund abgeschlagen. Es sei ein Unternehmen der Liebig-Dumas'schen Schule. Unter den Anhängern dieser Schule sei Verständigung möglich, mit anderen dagegen nicht. Von allem, was wir jetzt glauben, würde, selbst wenn wir es zu einer Art von Gesetz machen, doch in 10 Jahren nichts mehr übrig sein. Wenn man eine vernünftige Uebereinkunft treffen wolle, so könne es nur die sein, auf die Aequivalente von Lavoisier zurückzugehen etc. etc. und was des Unsinnns mehr war. Mit all' dem will er aber nicht etwa sagen, daß er unter keinen Umständen käme, sondern nur, daß er sich in keiner Weise am Hervorrufen einer solchen Versammlung betheiligen könne.

Mit Wurtz habe ich nochmals gesprochen, wegen der Leute, mit welchen jetzt schon brieflich unterhandelt werden soll, um ihre Namen für das Circular zu gewinnen. Wir sind übereingekommen, die Korrespondenz möglichst rasch zu betreiben, so daß, wenn thunlich, das Circular mit Ende dieses Monats verschickt werden kann.

Wurtz übernimmt alle Franzosen und Piria. Für Sie haben wir neulich aufgeschrieben:

Wöhler, Mitscherlich, Bunsen, Strecker, Fehling, Kolbe, Redtenbacher, Schrötter, Hlasiwetz.

Für mich blieben: Williamson, Odling, Brodie, Frankland, Liebig, Will, Limpricht, Stas.

Aber wie ist es mit folgenden Herren:

Löwig, Erdmann, Rose, Magnus, Fritzsche, Städeler, Gorup, Babo, Schischkoff, Socoloff, Baumert, Pebal, Landolt u. s. fort? —

Einzelne der genannten können nicht wohl übergangen werden. Aber an wen soll geschrieben werden und von wem? Bitte theilen Sie mir darüber möglichst bald Ihre Ansicht mit.

Ihre Photographie habe ich bei Nadar abgeholt, weiß aber nicht recht, in welcher Weise ich sie Ihnen zuschicken soll. Das Papier ist so steif, daß man es nicht rollen kann; ich muß es daher flach verpacken. Nun wird es aber dann zu schwer für die Briefpost, bleibt aber zu leicht als Paket. Ich werde also wohl genöthigt sein, Ihnen ein paar Backsteine beizupacken oder den Herrn Pelouze zwischen Blechplatten zu betten.

Uebermorgen fangen meine Vorlesungen wieder an, dazu die Unterhandlungen der Administration in Betreff des neu einzurichtenden Laboratoriums etc. Im Augenblick geht es mir, wie es Wurtz neulich ging, es schlägt mir über dem Kopf zusammen, oder wenigstens beinahe!

Mit herzlichem Gruß

Ihr ergebener

Aug. Kekulé.

Wie sehr dann Kekulé die ganze zukünftige Geschäftsordnung des Kongresses beeinflusste, geht aus seiner Antwort auf einen nicht mehr vorhandenen Brief von Weltzien hervor, die ich folgen lasse:

Louvain, 24. Juli 60.

Werther Freund!

Gestern erhielt ich Ihren w. Brief d. d. 21 und schreibe direct, damit nicht Gott weiß was wieder dazwischen kömmt. Ich befinde mich nämlich dermalen hier in der Examencommission; langweilige Arbeit und keine eigentliche Heimat, so daß nur schwer Zeit und Entschluß zum Briefschreiben aufgetrieben werden kann.

Ich sende Ihnen 2 Exemplare des englischen und 1 Exemplar des belgischen Circulars. Sie sehen aus dem ersteren, daß ich, im Interesse der Sache, darauf verzichtet habe, für England den Commissär zu spielen und daß Williamson die Rolle übernommen hat. Damit hat Williamson natürlich auch die Verantwortlichkeit für Einladung der englischen Chemiker. Ich hatte mit Foster eine Liste der etwa einzuladenden Engländer entworfen; Williamson und Brodie haben ihre Bemerkungen dazu gemacht und Foster hat dann die Einladungen besorgt.

Von den belgischen Circularen habe ich an die belgischen Chemiker bereits geschickt und werde heute einige Exemplare an Mulder und an Baumhauer absenden mit der Bitte für geeignete Verbreitung in Holland zu sorgen. Das belgische Circular ist mit dem französischen gleichlautend, nur ist mein Name an die Stelle von Wurtz gesetzt.

Ihre Einladung für Sonntag Abend konnte dem englischen Circular nicht mehr beigelegt werden, da mir Ihr Brief zu spät zukam. Man wird jetzt wohl am zweckmäßigsten die Anmeldungen abwarten und dann besonders einladen.

Was nun weiter Ihre Vorschläge in Betreff von Praesidium und Secretariat angeht, so bin ich darin etwas verschiedener und zwar stark verschiedener Ansicht. Ich halte nämlich die Wahl ständiger Präsidenten für höchst mißlich und möglicherweise für die Sache sogar gefährlich. Mißlich, weil unter den hohen Herren, die etwa kommen werden, kaum eine Wahl getroffen werden kann, die nicht den einen oder anderen beleidigen oder wenigstens verletzen könnte. Wollen sie Liebig, Wöhler oder Bunsen? Brodie oder Williamson oder Hofmann? Dumas vor den Deutschen oder wie? — Gefährlich aber scheint mir ein ständiger Präsident werden zu können, weil ein solcher zu großen Einfluß auf den Gang der Verhandlungen ausüben und so die ganze Sache möglicherweise in den Dreck reiten kann. Ich glaube, wir können ohne Selbstüberhebung behaupten, daß diejenigen hohen Herrn, die man zu Präsidenten wählen kann, weniger genau wissen, was die Versammlung eigentlich leisten soll und kann, als mancher der Jüngerer. Ich mag die Präsidentenfrage ansehen wie ich will, so will mir ein ständiges Praesidium nicht gefallen. Ich hielte es für weit geeigneter, so wie dieß bei der Naturforscher-Versammlung geschieht, alle Tage einen neuen Präsidenten zu wählen. Dann läßt sich die Wahl so treffen, daß Niemand zurückgesetzt wird; der Präsident hat weder Einfluß noch Zeit genug, den Karren in den Dreck zu reiten, und wenn er es thut, so bietet der Regierungswechsel Aussicht, wieder in's rechte Gleiß zu kommen.

Anders scheint mir's mit dem Secretarium. Ich halte die Secretäre für wichtiger wie die Präsidenten. Ich glaube das Secretariat sollte so zusammengesetzt sein, daß man möglicherweise (für den Fall nämlich, daß die Versammlung etwas leistet) die Verhandlungen kann drucken lassen. Das Secretariat müßte also aus der tüchtigen und thätigen Jugend der verschiedenen Nationen oder, besser gesagt, der verschiedenen Sprachen gewählt werden. Die eigentliche Geschäftsleitung wäre dann in den Händen des Secretariats. Die Verfaßung wäre constitutionell und die Secretäre die verantwortlichen Minister. Die Secretäre sollten dabei noch so gewählt werden, daß sie gleichzeitig den Dolmetsch machen können etc. Ich empfehle diesen Gegenstand Ihrer ernstesten Berücksichtigung. Ich habe viel über den Gegenstand nachgedacht und mit Stas und Foster mehrfach darüber gesprochen und bin der Ansicht, daß diese Combination der andren bei weitem vorzuziehen ist. Mag es immerhin für eine jugendliche Anmaßung gehalten werden, ich bin der Ansicht: Die hohen Herrn, die man zu Präsidenten wählen kann, sehen weniger klar als wir, was der Wissenschaft für ihre weitere Entwicklung noth thut. Geben wir die Sache ihnen in die Hand, so ist sie von vornherein verloren. Ich sehe nur dann Aussicht auf Erfolg, wenn die tüchtigsten und strebsamsten Köpfe der neueren Richtung als constitutionelles Secretariat die intellectuelle Leitung in die Hand nehmen.

Eine weitere wichtige Frage ist ein Programm. Ich werde darauf gleich zurückkommen. — Vorbereiten einer größeren Anzahl von Vorträgen scheint mir nicht nöthig und nicht einmal geeignet. Sie können nur dazu dienen, die Zeit

auszufüllen, werden aber der Sache wenig nützen. Lassen Sie Dumas über die numerischen Beziehungen der Atomgewichte, Odling über empirische Molecularformeln der Säuren sprechen etc., was soll uns das nützen. — Ich glaube wenn durch ein richtiges Programm die Versammlung auf den richtigen Weg geleitet wird, so wird es an Zeit fehlen, nicht aber an Material und an Rednern. Ein richtiges Programm aber halte ich allerdings für eine schwere Aufgabe. Nach meiner Ansicht sollte der wissenschaftliche Zweck chemischer Forschung hervorgehoben; die eigentliche Wissenschaft der Chemie philosophisch zergliedert und über die einzelnen Theile dann eine Diskussion herbeigeführt werden.

Will irgend Jemand dann über den gerade zu besprechenden Gegenstand eine ausführliche Mittheilung machen, so ist dieß willkommen und erleichtert den Ideenaustausch. Wenn so in den ersten Tagen wirklich theoretische Fragen von links und rechts betrachtet worden sind, so werden die späteren Tage auf Discussion von Formfragen verwendet; es wird durch Abstimmung festgestellt, nicht etwa welche Ansicht oder Form vor der anderen den Vorzug verdient, sondern welche die Majorität der anwesenden Chemiker für sich hat etc. — Ich glaube, daß nur auf diesem Weg wirklich etwas geleistet werden kann. Das Individuum muß in den Hintergrund treten und jeder einzelne seine Persönlichkeit aufopfern, wenn etwas erreicht werden soll. — Angemeldete Vorträge scheinen mir diesem Zweck direct entgegenzulaufen. Ich meine die Versammlung hat nicht den Zweck, einzelne, wenn auch noch so geistreiche Vorträge anzuhören, sondern das Gesamtgebiet der chemical philosophy kritisch durchzusprechen. Und ich leugne nicht, ich fürchte sehr, die Versammlung wird ohne Resultat bleiben, wenn man dem einzelnen Gelegenheit giebt, in schmuckvoller Rede sich und seine Privatansicht herauszustreichen, oder dem einen oder dem anderen Mäcen Schmeicheleien zu sagen. —

Ein Programm, welches direct auf practische Resultate hinzielt, ist das erste Bedürfniß! —

Ich sehe erwartungsvoll weiteren Mittheilungen über diesen Gegenstand entgegen und werde Ihnen dann, wenn ich erst sehe, daß wir in den Hauptpunten einerlei Ansicht sind, ausführlicher schreiben. —

Wenn Sie mir innerhalb der nächsten 14 Tage schreiben, so bitte adressiren Sie:

Mr. A. Kekulé Professeur de Gand
9 Rue Notre Dame des Dominicains
chez Madame Moers

Louvain.

Vom 9ten August an bin ich wieder in Gent. — Den Brief von Wurtz lege ich bei.

Mit bestem Gruß und größter Hochachtung
Ihr ganz ergebener

Aug. Kekulé.

Die Einladung, in drei Sprachen verfaßt, erging anfangs Juli 1860. Das deutsche Schreiben hatte folgenden Wortlaut:

Karlsruhe, den 10. Juli 1860.

Herr N. N.

Die Chemie ist auf einem Standpunkte angelangt, wo es den Unterzeichneten zweckmäßig erscheint, durch Zusammentritt einer möglichst großen Anzahl von Chemikern, welche in der Wissenschaft thätig und diese zu lehren berufen sind, eine Vereinigung über einige der wichtigsten Punkte anzubahnen.

Die Unterzeichneten erlauben sich daher, alle ihre Herrn Collegen, welche durch ihre Stellung und ihre Arbeiten zur Abgabe ihrer Stimme in unserer Wissenschaft berechtigt sind, zu einer internationalen Zusammenkunft einzuladen.

Eine derartige Versammlung wäre nach der Meinung der Unterzeichneten allerdings nicht im Stande, allgemein bindende Beschlüsse zu fassen, aber durch eine eingehende Besprechung könnten manche Mißverständnisse beseitigt, namentlich eine Uebereinstimmung hinsichtlich folgender Hauptpunkte erleichtert werden:

Präzisere Definition der durch die Ausdrücke: Atom, Molecül, Aequivalent, Atomigkeit, Basicität etc. bezeichneten Begriffe; Untersuchung über das wahre Aequivalent der Körper und ihre Formeln; Anbahnung einer gleichmäßigen Bezeichnung und einer rationelleren Nomenklatur.

Obgleich nicht zu erwarten steht, daß es der Versammlung, welche wir in's Leben zu rufen beabsichtigen, gelingen wird, die verschiedenen Ansichten in vollständigen Einklang zu bringen, so sind die Unterzeichneten dennoch der lebhaften Ueberzeugung, daß es möglich wäre, auf diesem Wege wenigstens in den wichtigsten Fragen die schon längst so wünschenswerthe Uebereinstimmung vorzubereiten.

Schließlich könnte noch eine Commission ernannt werden, welcher die Aufgabe zukäme, die angeregten Fragen weiter zu verfolgen und namentlich die Academieen und andere gelehrte Gesellschaften, welche über die nöthigen Mittel zu verfügen haben, zu veranlassen, zur Lösung der erwähnten Fragen das Ihrige beizutragen.

Die Versammlung wird am 3. September 1860 in Karlsruhe zusammentreten.

Unser College Weltzien hat die Funktionen als Geschäftsführer bis zur definitiven Constituirung der Versammlung übernommen und wird dieselbe als solcher am genannten Tage Morgens 9 Uhr eröffnen.

Hiermit ergeht an diejenigen Herrn, welche der Versammlung anzuwohnen beabsichtigen, die dringende Bitte, denselben baldmöglichst hiervon in Kenntniß setzen zu wollen, um nach der Größe der Versammlung die Wahl des Locals treffen zu können.

Schließlich richten die Unterzeichneten an die Herrn Empfänger dieses Circulars die Bitte, für dessen geeignete Weiterverbreitung unter ihren wissenschaftlichen Freunden mitwirken zu wollen, damit die Umgehung eines berechtigten Gelehrten, dessen Einladung von unserer Seite aus Versehen unterblieb, möglichst verhütet werde.

v. Babo. Balard. Beketoff. Boussingault. Brodie. R. Bunsen. Bussy. Cahours. Cannizzaro. St. Claire Deville. Dumas. Engelhardt. O. L. Erdmann. v. Fehling. Frankland. Fremy. Fritzsche. Hlasiwetz. A. W. Hofmann. Kekulé. H. Kopp. J. v. Liebig. Malaguti. Marignac. E. Mitscherlich. Odling. Pasteur. Payen. Pebal. Peligot. Pelouze. Piria. Regnault. Roscoe. A. Schrötter. Socoloff. Staedeler. Stas. Ad. Strecker. C. Weltzien. H. Will. Al. Williamson. F. Wöhler. Ad. Wurtz. Zinin.

Der Kongreß.

Der Einladung war ein voller Erfolg beschieden. Am 3. September 1860 versammelten sich im Ständehaus zu Karlsruhe gegen 140 Chemiker aller Nationen, darunter eine große Zahl der hervorragendsten Gelehrten. Das Protokoll des Kongresses hatte Wurtz in französischer Sprache entworfen; es sollte wie die Einladung in deutscher, englischer und französischer Sprache gedruckt werden, dazu ist es aber nicht gekommen aus mir nicht verständlichen Gründen. Das bedeutendste Ereignis des Kongreßes war, wie wir sehen werden die Rede von Cannizzaro über die Bedeutung der Avogadro'schen Hypothese; er war natürlich verdrossen darüber, daß der Druck des Protokolls unterblieb. Das Manuskript von Wurtz kam mit dem literarischen Nachlaß Weltziens in die Bibliothek der technischen Hochschule in Karlsruhe. Prof. Dr. Karl Engler berichtete in einem in Chemikerkreisen so gut wie unbekanntem, dickleibigen Prachtbuche

„Festgabe zum Jubiläum der vierzigjährigen Regierung Seiner Königlichen Hoheit des Großherzogs Friedrich von Baden.“ Karlsruhe 1892.

auch über den internationalen Chemiker-Kongreß vom Jahre 1860 in dem Kapitel:

„Vier Jahrzehnte chemischer Forschung unter besonderer Rücksicht auf Baden als Lehrstelle der Chemie.“ Seite 346—355.

Er benutzte dabei das Wurtz'sche Manuskript, das er größtenteils ins Deutsche übertrug.

Von der Erwägung ausgehend, daß eine so einzigartige Erscheinung, wie der internationale Chemiker-Congreß in Karlsruhe eine Stelle in der Geschichte der Chemie verdient, daß die veranlassende, treibende und leitende Kraft Aug. Kekulé war — es war sein Congreß —, daß dies Alles nur durch das Protokoll des Congreßes voll zum Ausdruck gebracht werden kann, habe ich das ganze Protokoll, wie es mir vorlag, also in französischer Sprache, als Anlage 8 aufgenommen. Außer den Karlsruher Akten stand mir Kekulé's literarischer Nachlaß zur Verfügung. Unter Benutzung des Wurtz'schen Entwurfes hatte sich Kekulé bemüht, ein druckfertiges Manuscript der Verhandlung herzustellen. Allein er ist dabei nur bis zu der „Deuxième séance de la Commission“ gekommen. Der erste Teil des Protokolls ist daher bis an diesen Punkt viel sorgfältiger ausgearbeitet als der Rest. Vor allem enthält das Protokoll das Autoreferat Kekulé's über seine in der zweiten Sitzung des Congreßes gehaltene große Rede, das Engler nur gekürzt wiedergegeben hat.

Freilich fehlt in dem Manuscript die Eröffnungsrede Kekulé's. In dem Protokoll der ersten Sitzung des Congreßes heißt es: „M. Kekulé prend la parole pour exposer le programme de ces questions.“

(„suit l'analyse du discours de M. Kekulé“)

Die Grundlage für den „discours“ bildete sehr wahrscheinlich ein in deutscher Sprache geschriebener Entwurf, den ich unter Kekulé's Papieren fand und der so charakteristisch die sorgfältige, fast pedantische Vorbereitung Kekulé's zur Anschauung bringt, daß ich ihn als Anhang 9 wortgetreu aufgenommen habe.

Blicken wir an der Hand des Protokolls und einiger Bemerkungen eines fachkundigen Teilnehmers des Congreßes, Lothar Meyers, eines der Heidelberger Freunde Kekulé's, auf die Veranlassung, den Verlauf und die Ergebnisse des Congreßes zurück. Lothar Meyer gab in Ostwald's Klassikern der exacten Naturwissenschaften Nr. 30 den „Abriß eines Lehrganges der theoretischen Chemie“, vorgetragen an der K. Universität Genua von Prof. S. Cannizzaro (1858), übersetzt von A. Miolati, heraus. Dieser Lehrgang bildete die Grundlage für Cannizzaro's Haltung auf dem Congreß, die in der großen Rede

Cannizzaros in der dritten und letzten Sitzung berechtigtes Aufsehen erregte. In der ersten Anmerkung setzte Lothar Meyer die Entwicklung der theoretischen Chemie bis Ende der fünfziger Jahre auseinander, um den Einfluß der Cannizzaro'schen Schrift auf die Entwicklung der theoretischen Chemie würdigen zu können.

„In der That“, sagt Lothar Meyer, „bestand damals eine ‚Vielfältigkeit der Atom- und Aequivalentgewichte‘, zu der ‚noch eine unglaublich buntscheckige Art, die Zusammensetzung der organischen Verbindungen darzustellen kam, so daß A. Laurent¹⁾ und A. Kekulé²⁾ selbst mit den für eine so einfache Substanz, wie die Essigsäure, vorgeschlagenen Formeln eine ganze Druckseite füllen konnten.“

„Als die Verwilderung den Gipfel erreicht zu haben schien, zugleich aber einige Hoffnung auftauchte, es möchte durch gegenseitigen persönlichen Meinungs-austausch wenigstens über einige Hauptpunkte eine Einigung erzielt werden können, unternahmen es drei angesehene Vertreter neuerer Richtungen, C. W e l t z i e n, A. W u r t z und A. K e k u l é, im September 1860 eine Versammlung aller gelehrten Chemiker der Welt nach Karlsruhe in Baden zusammenzuberufen. Weit über hundert der Geladenen folgten dem Rufe, manche vielleicht nur aus Artigkeit gegen die Veranstalter, aber auch viele von der Hoffnung beseelt, daß eine Einigung wenigstens angebahnt werden könne. Zwar wurden von den damaligen Häuptern der Wissenschaft doch manche vermißt und andere verließen vorzeitig die Zusammenkunft; gleichwohl kann man sagen, daß in den seitdem verfloßenen dreißig Jahren niemals mehr eine so glänzende Versammlung von Chemikern irgendwo in der Welt getagt hat. Für uns junge Docenten bot die Begegnung mit so vielen hochangesehenen Fachgenossen eine solche Fülle von Anregungen, daß uns die drei Tage, welche wir im Ständehaus zu Karlsruhe tagten, unvergeßlich bleiben mußten.“

Von den 45 Chemikern, die den Aufruf unterschrieben hatten, fehlten über die Hälfte. Es waren von den Deutschen J. v. Liebig, Wöhler, Mitscherlich, Engelhardt und A. W. Hofmann — damals allerdings in London — ausgeblieben, von den Franzosen Ballard, Bussy, Cahours, Deville, Fremy, Pasteur, Payen, Péligot, Pelouze und Regnault, von den Engländern Brodie, Frankland und Williamson, von den Russen

¹⁾ Méthode de Chimie par Auguste Laurent, Paris 1854, p. 28.

²⁾ Lehrbuch d. org. Chemie, Bd. I, S. 58.

Beketoff, Socoloff und Fritzsche, von den Italienern Piria und Malaguti.

Von jungen Chemikern hatte sich fast der ganze Heidelberger Freundeskreis Kekulé's: Reinhold Hoffmann, A. v. Baeyer, Beilstein, Landolt, Lothar Meyer, v. Pebal, Bahr, Roscoe, Pavesi, Schischkoff, Carius, Erlenmeyer und Schiel eingefunden, von denen im Jahre 1860 allerdings nur noch die drei letzten in Heidelberg waren. Auch Adolph von Planta-Reichenau, Kekulé's früherer Chef und guter Freund, war herübergekommen. Aus Kolbe's Lager war sein Assistent Rudolf Schmidt erschienen. Von jungen Chemikern, die später Hervorragendes in ihrer Wissenschaft leisteten, kamen Johannes Wislicenus, Mendelejeff und Blomstrand.

Von den namhaften deutschen Forschern war Bunsen anwesend, der sich jedoch an den Arbeiten des Congreßes nicht betheiligte, dann Kekulé's Gießener Lehrer H. Will, H. Kopp und A. Strecker, ferner Weltzien, R. Fresenius, v. Fehling, v. Gorup Besanez, Geiger, Scherer, O. E. Erdmann, A. W. Heintz; die Oesterreicher Victor von Lang, Hlasiwetz, Lieben und Werthheim; der Schweizer Marignac; Kekulé's Kollegen, die Belgier Donny und Stas. Unter den von Frankreich erschienenen Chemikern waren der berühmte Dumas, dann Wurtz, Boussingault, Persoz, Thénard, C. Friedel, Nicklès, A. Gautier und Schützenberger. Von den englischen Chemikern, die sich an den Arbeiten des Congreßes lebhaft betheiligten, war Odling der hervorragendste. Außer ihm und Bunsen berühmt gewordenem Schüler Roscoe, kamen Duppa, Franklands Mitarbeiter, G. C. Foster, damals in Kekulé's Laboratorium thätig. Gladstone, L. Guthrie, Anderson, Hugo Müller, Kekulé's guter Freund, Wanklyn, Crum Brown, der bei Kolbe gearbeitet hatte u. a. m. Von den Russen war Zinin, von den Italienern Cannizzaro der angesehenste.

In allen Sitzungen des Congreßes und der Kommissionen sehen wir Kekulé als unermüdlichen Vorkämpfer thätig, andauernd bemüht, eine Einigung über die Hauptpunkte herbeizuführen, die er in seinen die Verhandlungen einleitenden Betrachtungen genau bezeichnet und die aus dem Schooße der Kommissionen in Form von Fragen dem Congreß zur Berathung unterbreitet wurden.

In der ersten Congreßsitzung entwickelte Kekulé das Arbeitspro-

gramm in der übersichtlichen Art, wie es die Anlage 9 erkennen läßt. In der ersten Kommissionssitzung beginnt die Erörterung über die Bezeichnung Molecül und Atom zwischen Kekulé und C a n n i z z a r o , die den ganzen Congreß durchzieht. Ueber die Nothwendigkeit der scharfen begrifflichen Unterscheidung von Atom und Molecül sind die beiden Forscher einig und waren es vor dem Congreß, wie ein Vergleich der im „Sunto“ darüber niedergelegten Ansichten C a n n i z z a r o s mit der ersten Lieferung von Kekulé's Lehrbuch beweist. Allein Kekulé will grundsätzlich die physikalischen Molecüle von den chemischen Molecülen unterschieden wissen. C a n n i z z a r o hält diese Unterscheidung für überflüssig. Kekulé verteidigt seinen Standpunkt in der zweiten, C a n n i z z a r o in der dritten und letzten Sitzung des Congreßes.

Kekulé hatte bei seiner Unterscheidung der chemischen und physikalischen Molecüle vor Augen die anormale Dampfdichte, die C a n n i z z a r o , er selbst und H. K o p p auf Dissoziationsvorgänge zurückführten. Er war der Ansicht, daß die Dampfdichte zwar über die Molekulargröße im gasförmigen Zustand bei unzersetzt flüchtigen Substanzen Auskunft gäbe, aber nichts über die physikalischen Molecüle im flüssigen und festen Zustand aussage. Daß das mit der Dampfdichte bestimmte Molekulargewicht, das des chemischen Moleküls sein könne, aber nicht sein müsse. In einem später abgedruckten Brief an L o t h a r M e y e r legt Kekulé seinen Gedankengang noch einmal eingehend dar.

In der ersten Lieferung seines Lehrbuches, die damals schon erschienen war, besprach Kekulé ausführlich die Methoden der Dampfdichtebestimmung (S. 46—53), später in dem physikalischen Teil „Das spezifische Gewicht gasförmiger Körper, Beziehung zwischen Dampfdichte und Moleculargewicht (S. 233), Anwendung des Gesetzes der Dampfdichte zur Correction des specifischen Gewichtes durch das Moleculargewicht (S. 237), Ableitung der Molecularformeln aus der Dampfdichte (S. 238)“ und schließlich „Vortheile der atomistischen Molecularformeln bei Volumbetrachtungen“ (S. 241). Aber in all diesen Betrachtungen sind die Namen A v o g a d r o und A m p è r e nicht genannt. Gerade das letzte Kapitel enthält eine Betrachtung, die zeigt, daß Kekulé die A v o g a d r o - A m p è r e 'sche Hypothese nicht kannte, er sagt (S. 241):

„Aus mehrfachen Gründen erscheint es zweckmäßig, für diese Volumbetrachtungen dieselbe Einheit zu wählen, die für die Gewichtsverhältnisse (Atomgewicht, Moleculargewicht, Aequivalentgewicht) dient. Wir wählen also ein Atom Wasserstoff als Einheit und sagen demnach, e i n

Molecül Wasserstoff erfüllt, da es 2 Atome enthält, zwei Volume. Die Molecularformeln entsprechen also stets zwei Volumen Gas oder Dampf; oder, wie man sich häufig ausdrückt, bei gasförmigen Körpern erfüllt ein Molecül stets zwei Volume.“

„Diese Ausdrucksweise bietet den wesentlichen Vortheil dar, daß die chemischen Formeln, d. h. die atomistischen Molecularformeln (§ 186) der neueren Theorie, neben den Gewichtsverhältnissen auch gleichzeitig sämtliche Volumverhältnisse ausdrücken.“

„So bezeichnet z. B. die Formel der Salzsäure HCl , daß 2 Vol. Salzsäure (= 1 Molecül) 1 Vol. Wasserstoff (= 1 Atom = $\frac{1}{2}$ Molecül) mit 1 Vol. Chlor (= 1 Atom = $\frac{1}{2}$ Molecül) enthalten.“

Durch diese Anschauung wird die Avogadro-Ampère'sche Hypothese verschleiert, daß gleichgroße Volumina einfacher und zusammengesetzter Substanzen gleichviel Moleküle enthalten: Ein Vol. Wasserstoff, so viel Moleküle als ein gleichgroßes Vol. Chlorwasserstoff unter gleichen Temperatur- und Druckverhältnissen.

Cannizzaro dagegen kann man geradezu als den Wiederentdecker der Avogadro-Ampère'schen Hypothese bezeichnen, an der er streng festhält. Die Molekulargewichte der gasförmigen Substanzen werden durch die Dampfdichten bestimmt, die den Molekulargewichten proportional sind und auf Wasserstoff als Einheit bezogen durch Multiplikation mit zwei das Molekulargewicht ergaben, da das Molecül Wasserstoff aus 2 Atomen besteht. Er weist dann nachdrücklich auf den Wert des Gesetzes von Dulong und Petit über die Atomwärme hin, mit dessen Hülfe man die Atomgewichte der Metalle durch Bestimmung



Abb. 48. Stanislao Cannizzaro.
Die Photographie ist einem Sammelbild der Jury der Wiener Weltausstellung 1873 entnommen, das in dem Besitz von Carl Eugen Thiel war und sich im August Kekulé-Zimmer befindet.

der spezifischen Wärme ableiten kann und z. B. findet, daß das Atomgewicht des Hg 200 ist, also die Quecksilberatome im Hg-Dampf frei vorkommen, keine Moleküle mehr bilden. Diese Betrachtungen führten für Hg, Cu, Zn, Pb, Zinn und anderen, zu einer Verdoppelung der seither gebräuchlichen, auch von Ch. Gerhardt verwendeten Atomgewichte.

In den Kommissionssitzungen hatte sich Kekulé mit Cannizzaro nicht geeinigt. In der letzten Kongreßsitzung dagegen sah er offenbar ein, daß der ganzen neueren Richtung in Cannizzaro ein mächtiger Helfer entstanden war, und pflichtete ihm bei. Aber in einer Bemerkung Kekulé's läßt sich erkennen, daß er nach wie vor die Unterscheidung von chemischen und physikalischen Molekülen aufrecht erhielt. Während Cannizzaro für das Quecksilberchlorür die Formel HgCl ($\text{Hg} = 200$) annimmt, vergleicht es Kekulé mit dem Aethylenchlorid und hält die Formel Hg_2Cl_2 für wahrscheinlicher, die Spaltung in HgCl -Moleküle trete erst bei der Verdampfung ein. Auch spielt bei dieser Kekulé'schen Auffassung die nach ihm konstant zweiwertige Natur des Quecksilberatoms eine Rolle.

So waren also doch, ohne daß dies den Teilnehmern des Kongresses wohl völlig zum Bewußtsein gekommen wäre, die theoretischen Grundlagen bestimmt zutage getreten, auf denen sich die Chemie weiter entwickeln sollte. Der Widerstand war so heftig, daß man von den theoretischen Fragen am Schlusse wieder absah und um eine Formfrage stritt, die allerdings mit der Ableitung der Atomgewichte zusammenhing, nämlich ob man für die verdoppelten Atomgewichte durchstrichene Elementzeichen brauchen solle nach Williams's Vorschlag oder den nicht durchstrichenen neuen Atomgewichtswert beilegen solle.

Die Versammlung entschied, für Elemente wie € , Θ , S u. a. m., deren Atomgewicht verdoppelt werden müßte, seien die durchstrichenen Atomzeichen anzuwenden. Nur Odling sprach sich ganz bestimmt dagegen aus: Der Strich durch das Elementzeichen sei ursprünglich von Berzelius angewendet worden, um ein teilbares, ein Doppelatom auszudrücken. Jetzt solle er das Gegenteil bedeuten. Man solle also den Strich weglassen, und mit dem üblichen Zeichen für ein Element zugleich das richtig erkannte Atomgewicht ausdrücken.

In der Tat verschwand der Notbehelf der durchstrichenen Elementzeichen allmählich immer mehr aus der Wissenschaft, indem die Einwände gegen die Gerhardt'schen, der Avogadro'schen Hypothese



Abb. 49. Kekulé-Karikatur von Carjat, 1860.

Das Original befindet sich im A. K.-Zimmer und ist
40 cm breit und 60 cm hoch.

und dem Dulong-Petit'schen Gesetz entsprechenden Atomgewichte allmählich verstummen.

Daß dieser Entwicklungsprozeß der Chemie durch den internationalen Chemiker-Kongreß in Karlsruhe im Jahre 1860 wesentlich beschleunigt wurde, kann man nicht bestreiten, ebenso wenig, daß sich durch die Einberufung dieser Versammlung Kekulé ein besonderes großes Verdienst um die Wissenschaft erwarb.

In der Tat war kein anderer so sehr wie Kekulé der richtige Mittler. Nicht nur beherrschte er die damaligen Zeit- und Streitfragen der Chemie, sondern er hatte die Ansichten der Hauptträger der modernen Chemie, die von Charles Gerhardt, von Williamson und Odling an Ort und Stelle, in Paris und London in sich aufgenommen und mächtig weiter entwickelt. Er sprach Französisch, Englisch und Italienisch und konnte so als Dolmetscher in den Unterhaltungen der ausländischen Chemiker untereinander mit seinen eignen Landsleuten dienen.

Die Zeit von drei Tagen war freilich viel zu kurz für die irgendwie gründliche Behandlung der zahlreichen zur Besprechung geplanten Fragen. So mag es manchen wunder nehmen, daß in den Kongreßverhandlungen das Valenzproblem so gut wie nicht zur Sprache kam. Allein das wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Grundlage für die Valenztheorie die Ermittlung der Atomgewichte bildet und daß gerade diese Frage den Kongreß bis zuletzt in Anspruch nahm.

Nachklänge des Kongresses.

Der Karlsruher Kongreß mit seinen Auf- und Anregungen war nur allzu rasch verlaufen. Kekulé vermochte sich nicht sofort von Süddeutschland loszureißen. Vor allem suchte er sein geliebtes Heidelberg auf und dort entstand Carjats köstliche Kekulé-Karikatur. Erlensmeyer sen. erzählte mir: „Ich saß mit Carjat im Biergarten, als Kekulé zu uns kam. Carjat sagte mir sofort: ‚Den Mann muß ich haben.‘ Dann vergessen Sie die Finger nicht.“ Ueber Carjats Bedeutung gibt ein Artikel von Ad. Thiers in „La grande Encyclopédie“ Seite 430 Auskunft, der ihn unter die besten Humoristen seiner Zeit zählt. Die Karikatur machte Kekulé viel Spaß und er zeigte sie gelegentlich seinen Freunden.

Nach Gent zurückgekehrt, schrieb er an Foster am 16. Okt.:

Ich bin erst gestern wieder hier eingetroffen und habe natürlich die Vorlesungen noch nicht wieder angefangen. Ich habe mich die ganze Zeit in süßem



Abb. 50. Lothar Meyer.
A. K.-Z.

Nichtsthun in Heidelberg herumgetrieben; gedenke aber während des Winters desto besser zu arbeiten. Um gleichzeitig im Laboratorium und zu Hause arbeiten zu können, habe ich mir einen Assistenten gekauft, der Ende des Monats hier eintreffen wird. Außer diesem (Dr. Linnemann aus Frankfurt) wird noch ein anderer Deutscher hier arbeiten, der mit Geuther¹⁾ über Acrolein gearbeitet hat. Ich denke auf die Art wird man sich gegenseitig zur Arbeit anspornen.

Bald nach seiner Heimkehr vom Karlsruher Kongreß erhielt Kekulé einen 16 Seiten langen Brief von Lothar Meyer, der am 30. Sept. begonnen und am 9. Okt. beendet worden war. Er enthält in seinem ersten Teil „einige Glossen über den physikalischen

Teil von Kekulés Lehrbuch“ und wendet sich später hauptsächlich zu Cannizzaros in Karlsruhe vorgetragene Ansichten. Ueber deren Bedeutung hatte sich Lothar Meyer, der dazu berufenste physikalische Chemiker, wie schon berichtet, in der ersten Anmerkung zu dem „Abriß eines Lehrganges der theoretischen Chemie von Cannizzaro“ (Ostwalds Klassiker Nr. 30) ausgesprochen. Am Schluß dieser Anmerkung äußert sich Lothar Meyer über den mächtigen Eindruck, den Cannizzaros Rede und Schrift auf ihn und andere Teilnehmer des Kongresses hervorgebracht hatten, folgendermaßen:

„Nach Schluß der Versammlung vertheilte Freund Angelo Pavesi im Auftrage des Verfassers eine kleine, ziemlich unscheinbare Schrift, den hier wiedergegebenen „Sunto“ etc.²⁾ Cannizzaros, der

¹⁾ Vgl.: „Ueber das Acrolein“; von Hans Hübner und Anton Geuther, A. 114, 35 (Laboratorium zu Göttingen den 11. Dez. 1859, das Heft der Annalen war am 7. April 1860 erschienen).

²⁾ Der italienische Titel lautet: „Sunto di un corso di filosofia chimica fatto nella Reale Università di Genova dal Professore S. Cannizzaro.“

schon einige Jahre früher erschienen, aber wenig bekannt geworden war. Auch ich erhielt ein Exemplar, das ich einsteckte, um es unterwegs auf der Heimreise zu lesen. Ich las es wiederholt auch zu Hause und war erstaunt über die Klarheit, die das Schriftchen über die wichtigsten Streitpunkte verbreitete. Es fiel mir wie Schuppen von den Augen, die Zweifel schwanden, und das Gefühl ruhigster Sicherheit trat an ihre Stelle. Wenn ich später¹⁾ etwas für die Klärung der Sachlage und die Beruhigung der erhitzten Gemüther habe beitragen können, so ist das zu einem nicht unwesentlichen Theile der Schrift Cannizzaros zu danken.

Aehnlich wie mir wird es vielen anderen Theilnehmern der Versammlung ergangen sein. Die hochgehenden Wogen des Streites begannen sich zu ebnen; mehr und mehr traten die alten Berzelius'schen Atomgewichte wieder in ihr Recht. Nachdem der scheinbare Widerstreit zwischen Avogadro's Regel und der von Dulong und Petit durch Cannizzaro gelöst und beseitigt war, konnten beide so gut wie völlig durchgeführt und damit erst die richtige, feste Grundlage für die Lehre vom chemischen Werthe der Elemente gelegt werden, ohne welche die Theorie der Atomverkettung nicht sicher hätte entwickelt werden können.“

In seinem langen Brief an Kekulé hat Lothar Meyer die Cannizzaro'schen Darlegungen mit voller Bestimmtheit vertreten und ihre Annahme Kekulé dringend empfohlen. Die Antwort Kekulé's ist erhalten. Der folgende Brief beschäftigt sich zunächst mit dem damals erschienenen zweibändigen Werk von Marcelin Berthelot

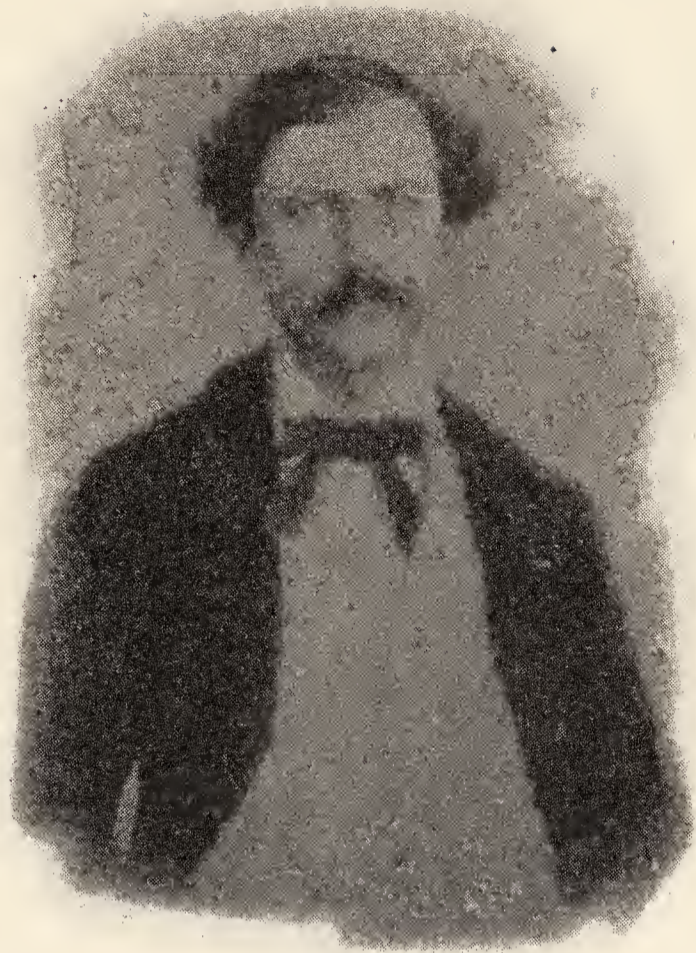


Abb. 51. Marcelin Berthelot.

A. K.-Z.

¹⁾ Durch das verfaßte, aber erst 1864 erschienene Buch „Die modernen Theorien der Chemie und ihre Bedeutung für die chemische Statik“ von Lothar Meyer, Breslau, 1864, Verlag von Marusckes und Berendt.

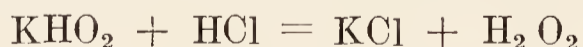
Professor der organischen Chemie an der Ecole de Pharmacie in Paris „*Chimie organique fondée sur la Synthèse*¹⁾“. Wie aus einem früher²⁾ mitgetheilten Brief Kekulés an W e l t z i e n hervorgeht, war B e r t h e l o t wohl derjenige unter den damaligen Pariser Chemikern, mit dem sich Kekulé am wenigsten verstand, so ist das Urteil B e r t h e l o t s Buch denn auch nur bedingt anerkennend, aber natürlich von Interesse für uns. K e k u l é schreibt:

Gent, 23. Okt. 1860

Lieber Meyer!

Obgleich Sie auf die Aussagen Erfahrung habender Leute hin mir die Gewohnheit des Nichtantwortens zutrauen, so soll Ihre Riesenepistel von neulich (30—9ten) dennoch beantwortet werden.

Ehe ich aber beginne, flehe ich zu Mercur, denn der Briefträger der Götter ist ja doch wohl der Briefgott, er möge in Gnaden mich davor behüten, daß ich, wie Sie, im Feuereifer der Kritik vier Bogen vollackere. Daß aber mein Brief nicht früher kommt, werden Sie natürlich finden. Meine Verdauung ist durch den Aufenthalt in Heidelberg und in den Ferien etwas gestört, es hat mir also ein paar Tage gekostet, bis Ihr Briefpapier verdaut war. Zudem ging mir's wie Ihnen, ich hatte Berthelot's Buch erhalten und sah mich genöthigt, es, wenn auch ungekaut, rasch zu verschlingen. Das hat mir dann eine neue Indigestion zugezogen und ich fürchte jetzt ernstlich für meinen geistigen Magen. Wenn es dann doch sein muß, so will ich es jetzt langsam und in kleinen Dosen hinunterwürgen. Sie sehen daraus, ich schwärme nicht gerade für das Machwerk. Ich bekenne vielmehr, daß mir sein breitstieliger Stil schon lange, namentlich seit der „Synthese der Kohlenwasserstoffe“ verhaßt ist, und daß ich mich auch jetzt nicht dran gewöhnen kann. Das Ganze ist eine Abhandlung mit Eigenlob; und schon der Titel ist nicht berechtigt. Ich will dem Werk damit natürlich seinen Werth als Abhandlung nicht absprechen, als solche hat es sogar hohen, aber auch nur als solche. Und Sie meinen „er hat recht, erst jetzt und durch die Synthese erst sind die Mittel geboten, aus der Chemie eine Wissenschaft zu machen“. Durch die Synthese! ja! aber nicht durch die von Berthelot. Von B.'s sämtlichen Synthesen ist nur die der Ameisensäure von hervorragender Wichtigkeit für wahre Wissenschaft; die Synthese des Alkohols ist älter, ebenso viele seiner Pyrobildungen; seine zahlreichen Synthesen der Glycerin-, Zucker- etc.-verbindungen (als Thatsachen sehr wichtig) haben die allgemeine Theorie nicht weiter gebracht. War denn vor ihm keine Synthese da? Lassen wir die s c h ö n e n Synthesen von Wöhler, Kolbe etc. ganz bei Seite. Hat man die Aether, die Anhydride, die Amide, die Salze und selbst



nicht stets nach Berthelot'scher „Synthese“ gemacht? Und dabei das ewige Eigenlob! Er kommt mir vor wie ein Huhn, das jedesmal gackert, so oft es ein Ei legt. Beim ersten Ei, ja. Da kann es heißen: ich kann auch Eier legen. Aber jedesmal! Und wenn Sie meinen, jetzt erst würde man

¹⁾ Paris, Mallet-Bachelier, 1860.

²⁾ Seite 189.

aufhören von Lebenskraft und derlei Blech zu reden. O Gott! würde ich gesagt haben, wenn man das Wort nicht eben so sorgfältig vermeiden müßte wie „Lebenskraft“. Sprechen denn davon gebildete Leute noch außer im Trunk? Und der dumme Haufen wird wahrlich Berthelot's dickleibiges Buch nicht lesen, dazu reicht denn doch ihre Lebenskraft nicht aus. 52 Bogen! Mir graut vor dem Gedanken, daß ich mich durcharbeiten soll.

Ich glaube es nicht, daß B.'s Buch eine Epoche bedingen wird, es trägt zu sehr den Stempel der Zeit, ich möchte fast sagen, eines chemisch-politisch oder politisch-chemischen Pasquill's. Wir halten jetzt jene frühere Epoche für einseitig krankhaft in der „die organische Chemie sich mit Untersuchung der in lebenden Wesen gebildeten Körper, so wie auch der daraus herleitbaren Abkömmlinge beschäftigte“. Die Nachwelt wird das Umgekehrte für ebenso krankhaft einseitig halten und Berthelot's Buch ist das Umgekehrte. Der wahren Wissenschaft kommt es erst in zweiter Linie darauf an, wo ein Körper entsteht. Sie erforscht die Metamorphosen der Materie und die Gesetze, nach welchen diese Metamorphosen erfolgen. Von solcher Wissenschaft aber, und für mich fängt erst da die Wissenschaft an, finde ich in Berthelot Nichts. Was ich finde, sind eine Masse wissenschaftlich aussehender Worte, die gerade so wissenschaftlich sind, wie die katalytische Kraft seligen Angedenkens. Aller Mechanik zum Trotz.

Wenn das Buch aber in Bezug auf Formelunfug einen Rückschlag hervorbringt, so soll mich das herzlich freuen. Ich bin dieses Unfuges selber satt. Aber ich fürchte, auch das wird nicht so sein. Das Abschaffenwollen der rationellen Formeln ist schon oft dagewesen (u. a. in Gerhardts Précis) und wird noch öfter wiederkehren. Aber man ist bis jetzt jedesmal zu rationellen Formeln zurückgekehrt und wird es auch später thun. Das Princip, nach welchem wir (wir von Gottes Gnaden und andere) formuliren, ist richtig und wird deßhalb bleiben; die speciellen Formeln natürlich nicht. Sind denn unsre rationellen Formeln etwas anderes als ein allgemeiner Ausdruck aller Berthelot'schen + und — Formeln? Ist ein allgemeiner Ausdruck nicht wissenschaftlicher als ein willkürlich gewähltes Beispiel. Lassen Sie den alten Löwig und andre, meinetwegen sogar die Maße in Berthelot's Lager übergehen; wir und die Wissenschaft gehen ruhig unseren Weg zwischen dem Unfug der Constitutions-formel-spieler und der Indolenz der Formel-läugner durch, auf den von fern her leuchtenden Stern einer Fundamentalsynthese zu. Ich sage die Indolenz, denn die Masse wird nur durch Trägheit bewegt. Berthelot's Beweggründe freilich sind andre; aber gerade das ekelt mich an, daß man sie so überall durchsieht.

Lassen wir den Mann und sein Buch! Es muß auch solche Käuze geben.

Jetzt aber meinen Dank für Ihre ausführliche und hie und da wenigstens freimüthige Kritik. Ich meine Dank im wahren Sinn und lasse deßhalb alle Epitheta weg. Manches ist auf fruchtbaren Boden gefallen und wird, wie Kladderadatsch sagt, nächstens benutzt werden. In anderem bin ich nicht Ihrer Ansicht und werde mich darüber gelegentlich äußern. In Betreff des Spec. Vol. der Flüssigkeiten sind wir, wie mir scheint, einerlei Ansicht. Die allerdings etwas unklaren Ausdrücke, die sich darüber, aber doch wohl nur vereinzelt, in meinem Buch finden, können wohl kaum weitere Mißverständnisse veranlassen. Den mechanischen

Theil, Bewegung der Atome im Molecül etc. laße ich zunächst bei Seite, wir sprechen oder schreiben darüber wohl später. Was mich dermalen am meisten interessirt, ist die Differenz mit Cannizzaro und Ihnen, also das Molecül. Ich beabsichtige dermalen das chem. Mol. nicht aufzugeben und ich halte auch dermalen meinen Gedankengang für völlig klar, für logisch und methodisch. Sie werden sich leicht überzeugen, daß zwischen uns in den Ansichten selbst vielleicht kein Unterschied stattfindet. Der Unterschied ist — vollständig oder wenigstens wesentlich in der Methode. Or voici einzelne leitende Punkte, denn eine gründliche Discussion ist auf Postpapier nicht möglich.

1) Zwei Größen, die möglicherweise verschieden sein oder als verschieden gedacht werden können, dürfen so lange nicht für identisch gehalten werden, als ihre Identität nicht nachgewiesen ist. — Wird später Identität erwiesen, so vereinfacht dieß die Sache, aber die richtige Methode der Forschung gestattet kein Gleichsetzen a priori. — Hat uns nicht die Geschichte, z. B. der Wirrwarr, der in die chemisch-physicalische Betrachtung dadurch kam, daß man Atom und Molecül gleich setzte, hinlänglich gezeigt wie nöthig ein methodisches Trennen der Begriffe ist? Und wenn man später findet, das chem. Molec. sei das Gasmolecül, so wird dieß doch wohl auf dem Weg gefunden, daß man die Möglichkeit der Verschiedenheit annimmt und dann zeigt, die Hypothese könne vereinfacht werden etc.

Ist aber eine Verschiedenheit der chemischen und der Gasmolecüle denkbar? Sie behaupten nein und schimpfen meinen Begriff unklar; ich behaupte ja! —

Laßen wir für den Augenblick die Hypothesen, die jeder von uns hat, bei Seite und sehen wir zu, wieviel und was für Hypothesen möglich sind. Ich meinerseits — sehe zwei:

1) Die Molecüle eines Körpers sind in den verschiedenen Aggregatzuständen gleich groß. Die Verschiedenheit des Aggregatzustandes ist nur durch Verschiedenheit der Bewegung bedingt.

2) Die Molecüle eines K.s sind in den verschiedenen Aggregatzuständen verschieden groß oder können es wenigstens sein. Der flüssige ist vielleicht ein System von gasförmigen, der feste ist identisch mit dem flüssigen oder vielleicht auch ein complicirteres System.

Welche der beiden Hypothesen ist die wahrscheinlichere? An sich unlogisch ist keine. Ich aber stimme für die zweite und beziehe mich auch wieder auf den oben erwähnten Grundsatz (I). Wenn wir den Gegenstand später weiter besprechen, will ich Ihnen die Vortheile darlegen, die die zweite Hypothese mir darzubieten scheint. Laßen wir fest und flüßig bei Seite. Hat ein Gas stets dasselbe Molecül? Ich sehe die Nothwendigkeit nicht. Ich halte es vielmehr für möglich, daß dieses oder jenes Gas innerhalb gewisser Bedingungsgrenzen (Temperatur etc.) ein Gasmol. besitzt, welches aus mehreren andern gebildet ist, so zwar, daß — in gewissen Bedingungen dieses Molecularsystem sich in kleinere Molecüle auflöst. Das Gas hätte dann 2 constante, innerhalb gewisser Temperaturgrenzen stattfindende sp. Gewichte, bei zwischenliegenden Temperaturen befindet es sich in einem unreinen, gemischten Molecularzustand. Alles das scheint mir an sich nicht widersinnig. Man muß — so scheint mir — die Möglichkeit zugeben. Thut man dieß aber, so muß man auch die Möglichkeit der Verschiedenheit des

chem. Molec. zugeben. Das chem. Molec. könnte kleiner sein, selbst wie das kleinste Gasmolecül; jedenfalls kleiner wie die aus Systemen dieser kleinsten Gasmolecüle bestehenden gasförmigen, flüssigen oder festen Molecüle. Bei einer chemischen Action kann — möglicherweise — das physikalische Molecül (das einfachste sowohl, wie die erwähnten Systeme) sich spalten in chem. Molecüle. Ich sehe auch darin an sich nichts Widersinniges. Ebenso wenig darin, daß man annimmt, chemische Action könne ein als physikalisches Molecül fungirendes Molecularsystem zerreißen (in Molecüle), selbst wenn es durch physikalische Action nicht weiter vertheilbar ist.

Wenn man annimmt, die flüssigen Molecüle seien Systeme von gasförmigen, so muß für sie ein Zerfallen vor oder in der chem. Metamorphose angenommen werden, warum nicht auch für die gasförmigen etc. etc.

Ich will nun durchaus nicht sagen, daß ich an all diese Complicationen glaube. Es wäre mir viel lieber, die Sache ist einfacher; und ich habe mich in dem betreff. Capitel meines Buches bemüht zu zeigen, daß sie einfacher ist; aber mir scheint: eine richtig methodische Forschung muß die erste Hypothese so complicirt machen, daß alle denkbaren Fälle darin enthalten sind, und sie muß dann sehen, ob, in Uebereinstimmung mit den Thatsachen, eine Vereinfachung möglich ist.

Ich bitte Sie nun, die eben gesagte zusammen zu nehmen mit den Argumentationen für chemische Moleculargröße. Sie werden dann meine Ansicht und meinen Gedankengang herausfinden können.

Es geht mir vollständig gegen meine (ich wäre beinahe arrogant genug zu sagen: logische) Natur, die Dampfdichte aus Grundsatz als einziges Maß der Moleculargröße anzuerkennen. Ich kann solche Grundsätze nicht verdauen. Dabei habe ich allen Respekt vor der Dampfdichte und bin ihr gegenüber durchaus nicht undankbar. Aber — (ich erkenne den Grundsatz: Du sollst keine anderen Götter haben neben mir, nur in Einem Fall an: in der Liebe) — Ihr Beispiel vom N ist, beiläufig gesagt, schlecht gewählt. Sie werden mir nie aus chemischer Argumentation zeigen, der Stickstoff sei N_4 statt N_2 . Und es kann auch der Betrachtung nach das chem. Molec. nie größer sein als das Gasmolecül, aber es könnte möglicherweise kleiner sein. Folgt aus der Dampfdichte wirklich mit Nothwendigkeit (wie Sie behaupten), daß der Phosphor P_4 ist; oder dürfen wir, gestützt auf chemische Argumentation, sein Mol. = P_2 setzen? So lange der Schwefeldampf 6,6 wog, war damals sein Molecül mit Nothwendigkeit S_6 ? Wir hätten uns Jahre lang alle Zersetzungsformeln nutzlos verschändet. Ich glaube also, es wäre wenig damit gewonnen worden, wenn Sie meine Deductionen gerade am anderen Ende angefangen hätten. Ich bitte Sie aber jetzt, mir nochmals Ihre Ansicht über diesen Gegenstand mitzutheilen. Ich habe nämlich, gerade dermalen, ein specielles Interesse an Discussionen dieser Fragen und will Ihnen, entre nous, sagen warum. Ich gehe stark mit dem Plan um, noch im Lauf dieses Winters ein kleines Büchlein zu schreiben, etwa unter dem Titel: Die Atomistische Moleculartheorie. Ich würde darin die Grundzüge der allgemeinen Theorie darlegen, dann die s. g. Theorie der Atomigkeit der Elemente und Aneinanderlagerung der Atome nach näher zu entwickelnden Symmetriegesetzen ausführlicher entwickeln, ferner (!) die Atomigkeit aller einzelnen Elemente discutiren

etc. Ich trage den Plan zum Ganzen seit der Carlsruher Versammlung im Kopf, Vorarbeiten über einzelne Elemente sind schon seit lange vorhanden. Was halten Sie von dem Plan?

Jetzt aber für heute Adieu!

Demnächst mehr. Einstweilen aber in der sicheren Hoffnung, bald wieder von Ihnen zu hören.

Von Herzen Ihr

Aug. Kekulé.

Genauer als aus dem Bericht über Kekulé's Rede auf dem Carlsruher Kongreß lernen wir aus diesem Brief den Gedankengang Kekulé's kennen, der ihn zur Unterscheidung der chemischen Moleküle von den physikalischen Molekülen bewog. Wir erfahren aber auch, wie tief der Eindruck von Cannizzaro's Betrachtungen auf Kekulé war, so tief daß er mit dem Gedanken umging, ein kleines Büchlein zu schreiben, etwa unter dem Titel „Die atomistische Moleculartheorie“ und das kaum anderthalb Jahre, nachdem er in der ersten Lieferung seines Lehrbuches diesen Gegenstand eingehend behandelt hatte. Das Büchlein blieb ungeschrieben, war doch Kekulé's Zeit übermäßig in Anspruch genommen durch die Fortführung seines großen Lehrbuches und das neue Arbeitsthema, dem er sich für einige Jahre zuwendete „Die Untersuchungen über organische Säuren“. An Linnemann hatte dabei Kekulé einen ausgezeichneten Assistenten gewonnen, einen vortrefflichen, ideenreichen Beobachter.

Damals schickte ihm Weltzien den Wurtz'schen Entwurf des Protokolls der Carlsruher Versammlung und es ist auffallend, wie abgeneigt Kekulé jetzt der Veröffentlichung der Verhandlungen gegenüberstand. Wir erfahren aus seiner Antwort zugleich, wie eifrig Kekulé damals im Laboratorium mit seinen Mitarbeitern an der Arbeit war.

Verehrtester Freund!

Gent, 19. Nov. 1860.

Ich erhielt gestern Ihren w. Brief nebst Einlage. Diese letztere habe ich noch nicht einmal gelesen, so sehr mich der Gegenstand auch interessirt. Stas war nämlich seit vorgestern hier bei mir und ist gerade eben erst abgereist. Da war denn viel von seinen Plänen und von meinen Plänen, vom Unterrichtswesen, von der Faulheit des hiesigen Systems, von der Einrichtung meines neuen Laboratoriums (von welchem jetzt glücklich die 4 Wände stehen) die Rede; auch noch mancherlei sonst, zum Lesen des Wurtz'schen Manuscripts blieb mir wenigstens dabei keine Zeit. Stas hat es zum Theil gelesen und war nicht sehr davon erbaut. Das thut nun aber nichts zur Sache. Stas ist ein etwas strenger Kritiker; wie in den Atomgewichten, so will er überall absolute Genauigkeit, während wir andern Sterblichen uns mit grober Annäherung begnügen. Zudem beschränken sich seine Ausstellungen vollständig auf die Form und der Wurtz'sche Ent-

wurf will ja nichts weiter sein als ein erster Entwurf. Ich habe eben an Wurtz geschrieben und ihn gebeten, mir Cannizzaros Rede zuzuschicken. Inzwischen bringe ich alles andere zu Papier und mache dann den Auszug meiner unglücklichen Rede so, daß er etwas zu Cannizzaro paßt. Ich denke das ist der beste Weg, etwas einigermaßen Abgerundetes zu Stande zu bringen. Die Rede von Dumas braucht zum Uebrigen nicht zu paßen und wird sich auch schwerlich so drehen lassen, daß sie paßt.

Stas trägt mir auf, Sie bestens zu grüßen und Ihnen zu sagen, er werde in diesen Tagen die versprochene Photographie an Sie absenden.

Sie sind mäßig fleißig und gehen viel auf die Jagd. Beneidenswerthes Loos. Wir anderen sind nicht immer mäßig, aber immer fleißig, weil wir nichts anderes zu thun haben. Im Laboratorium geht es munter zu und ich denke es soll bald Resultate geben. Zwei neue Körperchen habe ich schon und ich denke sie sollen sich mehren. In meinen zugeschmolzenen Röhren wirkt wenigstens Alles ein, was ich bis jetzt versucht habe. Die zugeschmolzenen Röhren sind doch eine gute Erfindung und paßen dabei noch so gut zu meinem eingeschmolzenen Leben hier. Mein belgischer Assistent, mein Privatassistent (Linnemann), den ich mir noch gekauft habe, Foster und Hübner, den Sie vielleicht von Heidelberg oder von seiner Acroleinarbeit ¹⁾ kennen, sind auch von morgens bis abends thätig.

Noch toller aber wie im Laboratorium geht es in meinem Kopfe zu. Da spukt eben viel Diffusion und Moleculargröße, vermischt mit einigem Volum und mit spec. Wärme. Die höhere Moleculartheorie will sich aber bei all dem Schwindel nicht vollständig abrunden. Man muß das Ding noch etwas gähren lassen. Bei all dem kommt es mir aber denn doch so vor, als müsst sich ein Gebild gestalten. Wenn ich nur nicht vorher todt gehe vor Langweilerei des sonstigen Lebens und wenn ich nicht etwa einschlafe, was hier auch nicht gerade unmöglich ist.

Daß Sie mir die deutsche Bearbeitung unseres Berichtes aufhalsen (*sit venia verbo*), ist ein schöner Charakterzug von Ihnen; womit übrigens nicht gesagt sein soll, ich weigere mich, diesen schmeichelhaften Vorschlag anzunehmen. Nur möchte ich Sie an eines erinnern: „Der Bericht sollte auch in der Form etwas elegant ausgearbeitet werden“, so sagten Sie damals in Heidelberg; „es wäre vielleicht zweckmäßig irgendwo, etwa? auf halbem Weg zusammenzukommen“, so meinten Sie damals. Ich aber meine: nur keine Halbheiten, nur nicht auf halbem Wege stehen bleiben! Kommen Sie lieber auf Weihnachten nach Brüssel, bis dorthin ist die Sache wohl gerade so weit und Brüssel ist eine schöne Gegend, die Luxemburger Bahn ein naher Weg etc. Gewöhnen Sie sich einstweilen an den Gedanken, ich bombardire nächstens weiter! In der Zwischenzeit aber hoffe ich von Ihnen noch einen Brief zu erhalten, je früher, je lieber.

Mit herzlichem Gruß Ihr ganz ergebener Aug. Kekulé.

Aus der Zusammenkunft in Brüssel wurde nichts. Die Veröffentlichung des Protokolls wurde immer wieder verschoben zum berechtigten stillen Verdruß Cannizzaros.

¹⁾ A. 114, 35 (1860). (A.)

Experimental-Untersuchungen in den Jahren 1861—1862.

Die Arbeiten, auf die Kekulé in seinem Brief an Weltzien anspielt, veröffentlichte er im nächsten Jahr, Ende des Sommers 1861. Noch vor seiner Abreise nach Karlsruhe hatte Kekulé, wie wir hörten, die Versuche über die Umwandlung der Bernsteinsäure in Weinsäure und Aepfelsäure mitgeteilt. Daran schlossen sich fünf in den Jahren 1861—1864 in zwölf Abschnitte gegliederte Abhandlungen, mit der Ueberschrift „Untersuchungen über organische Säuren“, die teilweise zuerst französisch in den Bull. Acad. Roy. Belg. und dann in den Annalen erschienen; die ersten drei in den Jahren 1861 und 1862, die letzten beiden im Jahre 1864. Die Unterbrechung ist verursacht durch Kekulé's Heirat und den ein Jahr später schon erfolgten Tod seiner Gattin. Ich behandle zunächst nur die beiden ersten Abhandlungen und die Rede, die Kekulé über deren Ergebnisse auf der Naturforscher-Versammlung in Speyer hielt; dann die dritte Abhandlung der Untersuchungen über organische Säuren. Hierauf bespreche ich einige kleinere Abhandlungen Kekulé's über andere Probleme der organischen Chemie aus den Jahren 1861 und 1862.

*Untersuchungen über organische Säuren.*¹⁾

I. Fumarsäure und Maleïnsäure.

Mit diesen beiden Säuren hatte sich Kekulé einem für die Entwicklung der organischen Chemie von größter Bedeutung gewordenen Isomerieproblem zugewendet. Der Zusammenhang mit Kekulé's Arbeiten über die Bildung der Weinsäure und Aepfelsäure geht aus der Einleitung hervor; er wollte sehen „ob eine dieser Säuren den Ausgangspunkt zur Darstellung zweier, der Aepfelsäure und der Weinsäure analogen, aber um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Säuren abgeben könne. Der Versuch hat gezeigt, daß ein solcher Parallelismus der Reactionen nicht

¹⁾ A. Suppl. 1, 129—138 (26. 6. 1861); Band II, 233. Zuerst veröffentlicht Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 11, 94—95 (Séance du 12 Janvier 1861); Band II, 187. Im Anfang gekürzt: L'Institut 29, 286—288 (1861). Auszug: Z. f. Ch. 4, 257—263 (1861).

stattfindet, daß vielmehr die Fumarsäure und die Maleinsäure mit bemerkenswerther Leichtigkeit in Bernsteinsäure oder in Abkömmlinge der Bernsteinsäure übergehen.“ Durch diese Darlegung verknüpft Kekulé seine neuen Versuche über die Fumar- und Maleinsäure mit seiner Arbeit über die Umwandlung der Bernsteinsäure in Weinsäure und in Aepfelsäure. Andererseits drückt er darin aus, daß seine Erwartung nicht in Erfüllung ging, die Analogie nur eine scheinbare ist. Die von ihm an der Fumarsäure und Maleinsäure beobachteten Reaktionen erschienen ihm so eigenartig und so der Verallgemeinerung fähig, daß er der Abhandlung den umfassenden Titel gab. Kein anderes Arbeitsthema hat Kekulé mit annähernd der gleichen Ausdauer verfolgt, und wir werden sehen, daß es erst durch die Probleme verdrängt wird, die sich Kekulé fünf Jahre später durch die von ihm entwickelte Theorie der aromatischen Substanzen eröffneten.

Kekulé zeigt, daß durch Anlagerung von Brom an Fumarsäure dieselbe Bibrombernsteinsäure entsteht, die er aus Bernsteinsäure durch Substitution erhalten hatte und die, genau wie die Säure des letzteren Ursprungs, optisch inaktive Weinsäure durch Zersetzung ihres Silbersalzes liefert. Da die Fumarsäure aus Aepfelsäure entsteht, so bildet die Umwandlung der Bibrombernsteinsäure aus Fumarsäure den letzten Ring der Kette von Reaktionen, „durch welche die Bernsteinsäure, Aepfelsäure und Weinsäure ineinander übergeführt werden können.“

„Aber auch in anderer Hinsicht ist das Verhalten der Fumarsäure zu Brom nicht ohne Interesse. Gewöhnlich entstehen bei Einwirkung von Brom auf organische Substanzen und namentlich auf organische Säuren *Substitutionsproducte*. Bei der Fumarsäure dagegen verbindet sich das Brom durch *Addition*. Ein solches Verhalten ist bei organischen Säuren bis jetzt nicht beobachtet worden und es ist selbst bei anderen Körpern verhältnißmäßig selten. Ohne alle Analogie aber scheint mir die Thatsache, daß das aus Fumarsäure und Brom entstehende Additionsproduct identisch ist mit dem Substitutionsproduct eines anderen Körpers.“

Die Fumarsäure wandelt er sowohl durch Erhitzen mit Jodwasserstoff als auch durch Einwirkung von Natriumamalgam und Wasser in Bernsteinsäure um und knüpft daran folgende Bemerkungen: „Es mag gestattet sein, darauf aufmerksam zu machen, daß die Art der Einwirkung des nascirenden Wasserstoffs auf Fumarsäure, gerade so wie die beschriebene Einwirkung des Broms, fast ohne Analogie dasteht. Man

weiß, daß der Wasserstoff, besonders im Entstehungszustand, organische Substanzen reducirt, indem er Sauerstoff entzieht, daß er Nitrokörper zu Amiden umwandelt, daß er durch umgekehrte Substitution die Darstellung der normalen Substanz aus Chlor- und Bromproducten ermöglicht. Aber es giebt nur wenige Fälle, bei welchen eine organische Substanz bei Einwirkung von nascirendem Wasserstoff sich durch Addition mit diesem Wasserstoff verbindet. Wenn diese Reaction wenig beobachtet worden ist, so liegt dieß zum Theil daran, daß man nur selten in dieser Richtung Versuche angestellt hat. Ich habe seitdem gefunden, daß andere Säuren, z. B. die Itaconsäure, dasselbe Verhalten zeigen.“

Dieselben Reactionen untersucht Kekulé bei der Maleinsäure und findet, daß sie „sich gegen Brom und Wasserstoff fast vollständig, wie die mit ihr isomere Fumarsäure“ verhält. Mit Brom und Wasser auf 100° erwärmt, gibt sie Bibrombernsteinsäure, allerdings tritt auch Bromwasserstoff auf und eine in Wasser lösliche Säure, mit Natriumamalgam geht sie in Bernsteinsäure über.

Verwendet man dagegen Jodwasserstoff, so geht sie vor der Reduktion in Fumarsäure über. Dieselbe Umwandlung bewirkt Bromwasserstoffsäure.

„Die im Vorhergehenden beschriebenen Versuche“, sagt Kekulé, „geben keinerlei Aufschluß über die Ursache der Verschiedenheit der beiden isomeren Säuren: Fumarsäure und Maleinsäure; aber sie werfen ein unerwartetes Licht auf die Beziehungen beider zur Bernsteinsäure und Weinsäure.“

Und nun teilt Kekulé eine der lehrreichen vergleichenden Betrachtungen mit, durch die er die Erkenntnis der Beziehungen der organischen Verbindungen so wesentlich förderte. Er stellt der Bernsteinsäure, dem Propylalkohol, Propylaldehyd, Propionsäure und Stearinsäure die um zwei Atome Wasserstoff ärmeren Verbindungen: Fumarsäure, Allylalkohol, Acrolein, Acrylsäure und Oelsäure gegenüber und fügt hinzu: „Dieselbe Beziehung findet sich auch zwischen Aethylwasserstoff und Aethylen.“

„Die Analogie der Fumarsäure mit dem Aethylen kann sogar noch weiter verfolgt werden.“ „Man könnte sagen: Die Fumarsäure ist für die Aepfelsäure genau das, was das Aethylen für den Alkohol; sie verhält sich zur Bibrombernsteinsäure wie das Aethylen zu seinem Bromid; sie steht zur Monobrombernsteinsäure in derselben Beziehung wie das Aethylen zum Aethylbromid u. s. f. — Die Weinsäure ist für die Fumar-

säure genau, was das Glycol für das Aethylen.“ „Mit einem Wort, die Fumarsäure verhält sich wie das Radical der Weinsäure.“

Am Schluß der wichtigen Abhandlung erwähnt K e k u l é , daß Allylalkohol ein Molekül Brom aufnimmt und hofft ihn in Propylalkohol und Glycerin verwandeln zu können.

Die II. Abhandlung

„Untersuchungen über organische Säuren.

II. Itaconsäure und Brenzweinsäure¹⁾“

erschien noch im Laufe des Jahres 1861. Schon in der vorher besprochenen Abhandlung hatte Kekulé bemerkt, daß sich die Itaconsäure gegen naszierenden Wasserstoff wie Fumarsäure verhält. Jetzt vergleicht Kekulé die Itaconsäure mit der Fumarsäure, die Citraconsäure mit der Maleinsäure. „Gerade so wie aus Fumarsäure und Maleinsäure beim Erhitzen ein Anhydrid erhalten wird, welches durch Wasseraufnahme stets in Maleinsäure übergeht, so entsteht auch bei der Destillation von Itaconsäure und von Citraconsäure ein Anhydrid²⁾, welches durch Aufnahme von Wasser stets Citraconsäure erzeugt.“ Kekulé erhält seiner Erwartung entsprechend durch Einwirkung von Natriumamalgam auf die wässrige Lösung von Itaconsäure die der Bernsteinsäure homologe Brenzweinsäure, deren Identität mit der durch Destillation von Weinsäure oder Traubensäure bereiteten Brenzweinsäure von ihm festgestellt wird. Mit Brom verbindet er die Itaconsäure zu Bibrombrenzweinsäure — später Itabibrombrenzweinsäure genannt —, die mit Natriumamalgam behandelt ebenfalls in Brenzweinsäure übergeht.

Die Rückwärtssubstitution halogensubstituierter Fettsäuren mittels Alkalimetall-Amalgamen hatten schon andere Forscher vor Kekulé durchgeführt, so M e l s e n s³⁾ 1842 bei der Trichloressigsäure mit Kaliumamalgam und K o l b e und L a u t e m a n n⁴⁾ ein Jahr vor Kekulé bei der „Chlorsalylsäure“ mit Natriumamalgam. Kekulé arbeitete diese Reaktion zu einer quantitativen Halogenbestimmungsmethode aus, „die sich durch Einfachheit der Ausführung und Schärfe der Resultate für

¹⁾ A. Suppl. 1, 338—351 (6. 12. 1861); Band II, 241. Zuerst vorgelegt der Acad. Royale Belg. durch S t a s in der Sitzung am 1. Juni 1861; vgl. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 11, 623, 662—677 (1. 6. 1861); Band II, 195.

²⁾ Das Itaconsäureanhydrid, das sich der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Citraconsäureanhydrid umlagert, wurde erst 1880 entdeckt: B. 13, 1539. ³⁾ A. 42, 111 (1842). ⁴⁾ A. 115, 188 (11. 8. 1860).

alle leichter zerlegbaren chlor-, brom- und jodhaltigen Substanzen, also namentlich für Substitutionsprodukte von Säuren u. s. w., besonders empfiehlt. Sie besteht einfach darin, die zu analysierende Substanz durch mehrstündiges Zusammenstellen mit Wasser und Natriumamalgam zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Salpetersäure zu neutralisieren und mit Silberlösung zu fällen“.

Kekulé versucht dann durch Einwirkung von Silberoxyd auf Itadibrombrenzweinsäure eine homologe Weinsäure zu gewinnen. Das Umsetzungsprodukt krystallisiert schwierig und so ist Kekulé nicht sicher, ob er die erwartete homologe Weinsäure unter Händen hat. Dagegen gewinnt er durch Kochen einer wässerigen Lösung von bibrombrenzweinsäurem Natron mit Natriumcarbonat eine neue Säure, die er *Aconsäure* nennt, die einbasisch ist, die Formel $C_5H_4O_4$ besitzt, also rein empirisch aufgefaßt zwei Moleküle Bromwasserstoff weniger enthält als die Itabibrombrenzweinsäure.

In der Aconsäure, die Franz Meilly¹⁾ auf Liebermanns Veranlassung zuerst genauer untersuchte, ist bekanntlich eines der ersten γ -Lactone bekannt geworden. Aber erst 1882 erkannte Fittig²⁾ in ihr eine ungesättigte γ -Lactoncarbonsäure, deren Umwandlung in Paraconsäure 1898 Hans Reitter³⁾ gelang.

Während Fumar-, Malein- und Itaconsäure Brom addieren, wird Citraconsäureanhydrid beim Erhitzen mit trockenem Brom substituiert, indem Bromcitraconsäureanhydrid entsteht.

„III. Bibrombernsteinsäure.“⁴⁾

Kekulé kommt auf die Umwandlung dieser Säure in Weinsäure zurück. Zunächst macht er genaue Angaben über die Darstellung dieser Säure aus Bernsteinsäure, beschreibt einige Salze und ihren Aethylester und untersucht die Zersetzungen. „Man sieht vom theoretischen Standpunkt aus die Möglichkeit von vier Zersetzungen der Bibrombernsteinsäure ein. Es können entweder beide Bromatome als Brommetall entzogen werden, oder es kann nur Ein Atom Brom austreten, während das andere der organischen Gruppe erhalten bleibt. In beiden Fällen kann das Brom entweder durch eine äquivalente Menge des Wasserrestes

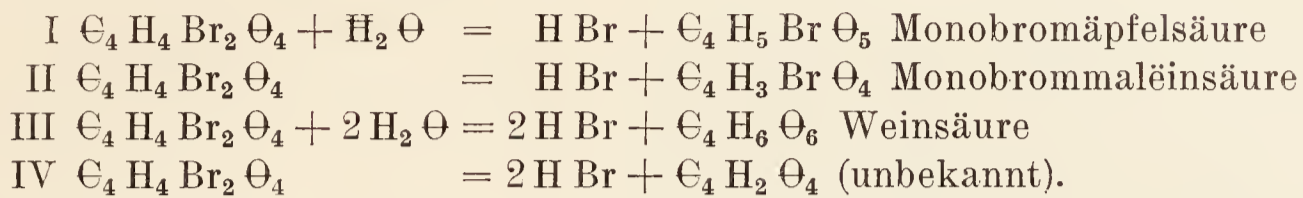
¹⁾ A. 171, 153—182 (1874).

²⁾ A. 216, 97 (1882).

³⁾ B. 31, 2722 (1899).

⁴⁾ A. Suppl. 1, 351—380 (9. 12. 1861); Band II, 251. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 13, 341—368 (Séance du 3 avril 1862); Band II, 205.

(H Θ) ersetzt werden; oder aber, es kann in Verbindung mit der nöthigen Menge Wasserstoff geradezu als Bromwasserstoff austreten. Diese vier Zersetzungen werden ausgedrückt durch die Gleichungen:



Kekulé glaubte, daß es ihm gelungen sei, die Bibrombernsteinsäure in Monobromäpfelsäure umgewandelt zu haben, allein, das war eine Täuschung¹⁾. Die von ihm aus dem vermeintlichen bromäpfelsauren Blei dargestellte Säure sieht der Brommaleinsäure sehr ähnlich, wie Kekulé mitteilt und gibt mit Natriumamalgam reduziert Bernsteinsäure; es war Brommaleinsäure. Diese letztere Säure hatte Kekulé durch Kochen des Barytsalzes der Bibrombernsteinsäure mit Wasser erhalten, daneben entstand weinsaures Baryum. Er zeigt, daß sich die Brommaleinsäure bei der Destillation in Wasser und ihr Anhydrid spaltet, die sich wieder zur Säure miteinander verbinden; auch werden einige brommaleinsäure Salze analysiert.

Dagegen erhält Kekulé beim Kochen einer neutralen Lösung von bibrombernsteinsaurem Kalk eine saure Flüssigkeit, aus der sich bei Zusatz von Kalkwasser bis zur Neutralisation weinsaurer Kalk abschied.

Früher hatte Kekulé das Silbersalz der Bibrombernsteinsäure durch Kochen mit Wasser zersetzt und Traubensäure erhalten. Jetzt findet er, daß die aus dem Kalksalz gewonnene inaktive Weinsäure ein mit *drei* Mol. Krystallwasser würfelförmig krystallisierendes Kalksalz gab. „Das Kalksalz der gewöhnlichen Traubensäure krystallisirt aus siedendem Wasser in Form kleiner weißer Prismen, die *vier* Moleküle Krystallwasser enthalten.“ Vergeblich bemühte sich Kekulé, die inactive Säure aus dem Kalksalz der Bibrombernsteinsäure mittelst des Natron-Ammoniaksalzes und des Cinchonicinsalzes zu spalten.

¹⁾ W. L o s s e n wiederholte in den Jahren 1898—1906 eine Reihe der Versuche Kekulé's aus dem Gebiet der gebromten Bernstein-, Fumar- und Maleinsäure, wobei ihn einige seiner Schüler unterstützten. 1898 wies sein Schüler Erich M e n d t h a l nach, daß die sogenannte Monobromäpfelsäure Kekulé's nichts anderes als Brommaleinsäure gewesen sein konnte (A. 300, 31 (1898)). Einige Jahre später lernte L o s s e n im Verein mit seinen Schülern H a n s D u e c k und M a x L e o p o l d die Monobromäpfelsäure kennen und aus ihr Fumarglycidsäure darstellen (A. 348, 285 (1906)).

Durch diese Tatsachen wird er bestimmt „die künstliche Traubensäure, vorerst wenigstens, für von der gewöhnlichen Traubensäure verschieden zu halten“.

Bei der Ausführung der Versuche unterstützte ihn sein Privatassistent E. L i n n e m a n n, dem Kekulé für seine wertvolle Hilfe dankt.

In der Tat war dieses von K e k u l é beschriebene weinsaure Kalksalz mit *drei* Molekülen Krystallwasser, wie sich später herausstellte¹⁾, das mesoweinsaure Calcium. Während sich die Umwandlung der Bibrombernsteinsäure in Monobromäpfelsäure überhaupt nicht bewirken ließ, gelang es Bandrowski, die Bedingungen aufzufinden, unter denen sich die vierte Reaktion: Die Bildung der Acetylendicarbonsäure aus Dibrombernsteinsäure vollzieht²⁾.

Ende Januar 1861 siedelte F o s t e r von Gent nach Paris über, um im Laboratorium von W u r t z eine zeitlang zu arbeiten, wie ich einem Briefe Kekulés vom 7. März entnehme. Damals beschäftigte sich S t a s, der in Brüssel auch Kommissär an der Münze war, unter anderem mit Versuchen für das Ministerium: Wie viel Gold man belgischen Goldmünzen mit Königswasser entziehen könne, ohne sie wesentlich zu verändern. Kekulé hatte Wind davon bekommen und schreibt ihm:

Vous m'écrivez de vos expériences très intéressantes d'ailleurs, mais vous passez sous silence une expérience que vous avez faite dans ces derniers jours. Faux-monnayeur! que vous êtes.

Kekulé hatte, veranlaßt durch einen Herrn B r a s s e u r, ebenfalls derartige Versuche ausgeführt:

Extraire de l'or à l'aide de l'eau régale et rétablir la surface par le sable (mauvaise méthode!). Ne le niez pas! Je connais le fait d'une manière certaine. Mais puisque vous n'en parlez pas, je ne vous dirai pas non plus d'où je le sais. Je vous dirai seulement que je l'ai fait aussi; j'ai enlevé à une pièce de 20 frcs pour 1 fc 50 cms.

Im Laufe des Sommers erhält Kekulé eine Aufforderung, an dem Meeting der British Association teilzunehmen. D a l e hatte ihn zu sich eingeladen und Kekulé bat R o s c o e darum, D a l e mitzuteilen, daß er „von seiner gütigen Einladung Gebrauch zu machen beabsichtige, wenn er nämlich noch die Absicht hat, sich einen so langweiligen Gast, wie

¹⁾ A. 226, 191 (1884).

²⁾ B. 10, 838 (1877); vgl. A. 272, 127 (1892).

ich bin, auf den Hals zu laden“. Ende August ging Kekulé nach England und sah dort alle seine alten Freunde wieder. Der Versammlung in Manchester wohnte er bei, jedoch nur als Zuhörer.

Mitte September fuhr Kekulé nach Heidelberg, um vom 17. bis 24. September an der Naturforscherversammlung in

Speyer teilzunehmen. Am 19. September sprach dort Butlerow: „Einiges über die chemische Structur der Körper“¹⁾. Den Ausdruck „Chemische Structur“ führte er mit folgenden Worten in die Wissenschaft ein: „Von der

Annahme ausgehend, daß einem jeden chemischen Atome nur eine bestimmte und beschränkte Menge der chemischen Kraft (Affinität), mit welcher es an der Bildung eines Körpers theilnimmt, innewohnt, möchte ich diesen chemischen Zusammenhang, oder die Art und Weise der gegenseitigen Bindung der Atome in einem zusammengesetzten Körper, mit dem Namen der chemischen Structur bezeichnen.“

Bei der vorher gegebenen Auseinandersetzung Butlerows ist die Meinung, „daß die Atomigkeit, eine bestimmte und unveränderliche Eigenschaft der Elemente ist, welche bei dem jetzigen Zustande der Wissenschaft, als Grundlage einer allgemeinen Theorie dienen kann u. s. w.“ in einer von Erlenmeyer herrührenden Anmerkung¹⁾ auf Foster (Repert. dech. pure **3**, 273 (1861) statt auf Kekulé zurückgeführt. Auch in seiner Kritik der Schrift von O. L. Erdmann „Ueber das Studium der Chemie“ (Leipzig, Joh. Ambr. Barth

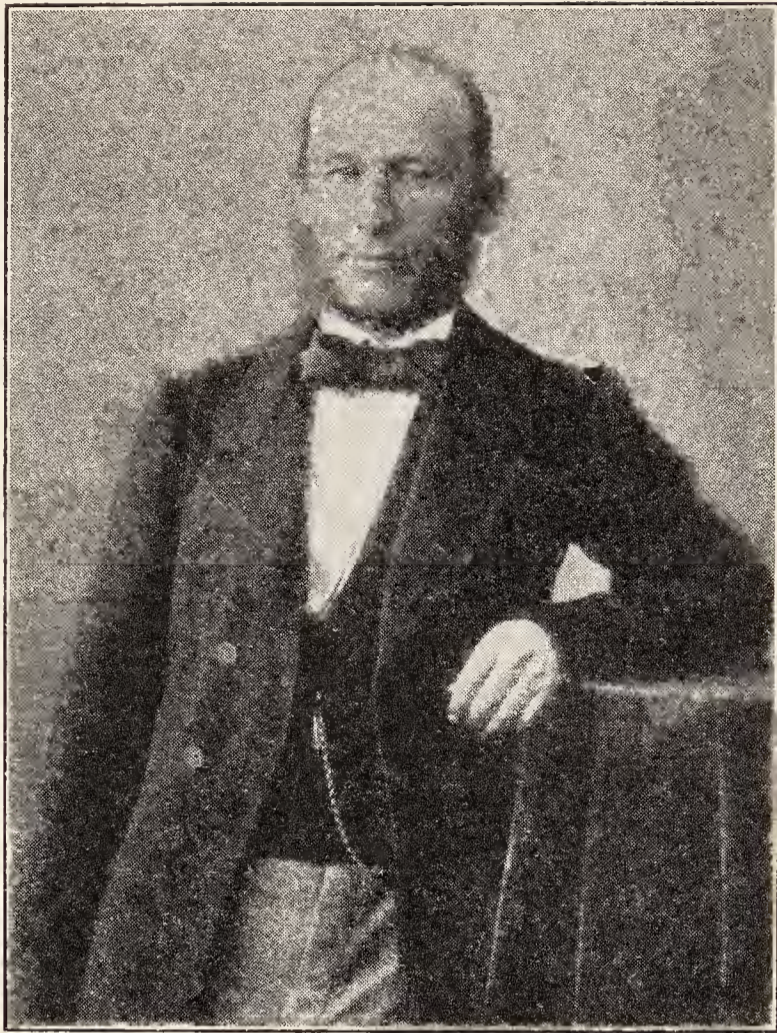


Abb. 52. Alexander Butlerow.
A. K.-Z.

¹⁾ Z. f. Ch. **4**, 549 (1861).

in Abschnitt IX „Die Theorie“ hatte Erlenmeyer folgendes geschrieben:

„Nach der atomistischen Theorie besitzen, um es kurz auszudrücken, *alle Atome ein unveränderliches Gewicht*. Wenn wir nun noch weiter die Annahme machen,

1) *daß in einem jeden Atom auch gleichzeitig eine unveränderliche Anzahl von Affinitäten enthalten ist* (G. C. Foster),

2) *daß nicht allein die Affinitäten ungleichartiger, sondern auch diejenigen gleichartiger Atome miteinander in Verbindung treten können* (Kekulé),

so läßt sich damit die Gesetzmäßigkeit der multiplen Verbindungsverhältnisse aller Körper erklären.“

In einem Briefe vom „12th February 1862“ schreibt Foster unter anderem auch über diese Stelle an Kekulé:

What do you think of Erlenmeyer's critique of Erdmann's Theorie. I think it the best statement I have seen of the essential questions at issue between the old and new schools. It was very insane of him, all the same, to mention my name in it.

Foster wußte eben, daß die von ihm gelegentlich ausgesprochene Ansicht von Kekulé herrührte und von diesem früher schon ausgesprochen worden war, besonders im Gegensatz zu Couper's „affinité de degré.“

Für das von Wurtz begründete „Répertoire de Chimie pure, Comptes rendus des Progrès de la chimie en France et à l'étranger“ hatte Foster über in England erschienene Abhandlungen zu berichten. Berechtigtes Aufsehen erregte damals die Abhandlung von Peter Grieb „*Ueber eine neue Klasse organischer Verbindungen, in welchen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist.*“ Grieb nahm an, daß in diesen aromatischen Diazoverbindungen ein Wasserstoffatom durch ein Stickstoffatom substituiert wird, also der Stickstoff darin einatomig funktioniere. Dagegen wendet sich Foster in einer längeren Anmerkung, die er ganz im Sinne von Kekulé's Theorie der konstanten Atomigkeit mit folgendem, von mir ins deutsche übertragenen Satz einleitet:

„Die Idee, daß die Atomigkeit oder Verbindungsfähigkeit eine ebenso bestimmte und unveränderte Eigenschaft der Atome ist, kann bei dem gegenwärtigen Stand der Wissenschaft allein als Grundlage für eine allgemeine Theorie der chemischen Verbindungen dienen.“

Aus dieser Art sich auszudrücken geht klar hervor, daß F o s t e r die Idee, die Atomigkeit sei eine bestimmte und unveränderliche Eigenschaft der Atome, als eine bekannte theoretische Ansicht ansah.

Wie E r l e n m e y e r, so hatte auch W u r t z diese Aeüßerung von F o s t e r aufgefaßt. Als in jener Zeit S t e r r y H u n t, ein amerikanischer Chemiker, die Typentheorie für sich in Anspruch nahm, wies das W u r t z zurück in einer Abhandlung¹⁾, in der wohl die Namen G r i f f i n, L a u r e n t, W i l l i a m s o n, G e r h a r d t und O d l i n g erwähnt sind, aber Kekulé's Name fehlt. Er schreibt:

„L'idée des types est en définitive un artifice, une pure convention. A mon sens elle doit se subordonner à une notion plus fondamentale, celle de l'*atomicité des éléments*.“

Etwas weiter heißt es:

„F o s t e r pense que l'atomicité d'un élément doit être une propriété aussi constant que son poids atomique.“ „Lorsqu'il s'agit d'éléments polyatomiques, je dirai leur atomicité tend vers un maximum qu'elle ne dépasse jamais.“

Ohne C o u p e r zu erwähnen, spricht dann W u r t z seine Ansicht aus:

„L'expérience nous démontre que l'affinité d'un élément polyatomique pour d'autres éléments est satisfaite par degrés.“

Nach dieser Abschweifung gehe ich zu dem Vortrag über, in dem Kekulé auf der Naturforscher-Versammlung in Speyer die Ergebnisse seiner bisher in Gent ausgeführten Untersuchungen

„*Ueber einige organische Säuren*“²⁾)

mitteilte, der durch die Art der Darstellung wohl den meisten Zuhörern eine Ueberraschung und manchen eine Enttäuschung bereitet haben mag. Statt Konstitutionsformeln ausschließlich empirische Formeln, gebraucht von dem Hauptvertreter der modernen Richtung der Chemiker, der im weitesten Umfang die s. g. gemischten Typen eingeführt, der die Valenztheorie aufgestellt hatte, in der die Hypothese von der Verkettung der Kohlenstoffatome eine so hervorragende Rolle spielte. Man fragt sich nach dem Grund dieses Verzichtes auf die Konstitutionsformeln, die auf der Atomigkeit der Elemente basieren. Ehe wir Kekulé

¹⁾ Répertoire de chimie pure 3, 418—421 (1861).

²⁾ Z. f. Ch. 4, 613—625 (1861). Band II, 224.

selbst darüber hören, soll der Tatsacheninhalt seiner Rede angegeben werden.

Als Ziel seiner Experimental-Untersuchungen gibt Kekulé an, er habe einigen wenig gekannten organischen Säuren ihre Stellung im System anweisen wollen. In rein schematischer Weise leitet Kekulé zunächst die empirischen Formeln der Glykole, durch ein Mehr von einem Sauerstoffatom, die Formel des Glycerins durch ein Mehr von zwei Sauerstoffatomen von den Formeln der entsprechenden einfachen Alkohole ab. Damit vergleicht er die Oxydationsprodukte der Säuren: Propionsäure, Milchsäure, Glycerinsäure einer- und Bernsteinsäure, Aepfelsäure, Weinsäure andererseits. Daran schließt er die Formeln gechlorter Alkohole, gechlorter Monocarbonsäuren und gebromter Dicarbonsäuren.

Anknüpfend an seine Versuche über die Umwandlung der Chloressigsäure in Glycolsäure, der Mono- und Dibrombernsteinsäure in Aepfelsäure und Weinsäure, schildert er seine neuen Beobachtungen, wie sie in den zuletzt behandelten Abhandlungen enthalten sind. Schärfer als früher hebt Kekulé die Verschiedenheit des durch Kochen von dibrombernsteinsaurem Calcium erhaltenen weinsauren Calcium mit 3 Molekülen Krystallwasser von dem traubensauren Calcium mit 4 Mol. Krystallwasser hervor. „Nach den Versuchen, die ich bis jetzt angestellt habe, scheint mir diese künstliche Weinsäure nicht identisch zu sein mit der natürlichen Traubensäure.“ Die Spaltungsversuche seien bis jetzt nicht gelungen.

Hierauf folgen die Versuche mit Itaconsäure und Citraconsäure. Dann sagt Kekulé ¹⁾:

„Man wird bemerkt haben, daß ich mich in dieser Mittheilung aller sog. rationellen Formeln enthalten und nur völlig empirischer Formeln bedient habe. Die Beweggründe dazu sind zweierlei Art. Zunächst ist man heutzutage, wo fast jeder Chemiker die sog. rationellen Formeln in einer ihm eigenthümlichen Weise schreibt, nur dann allgemein verständlich, wenn man sich mit empirischen Formeln begnügt; es ist dabei für jeden leicht durch Anwendung der Principien, nach welchen er sonst seine Formeln bildet, diese empirischen Formeln in diejenige Schreibweise zu übertragen, die er gerade für besonders rationell hält. Der zweite Beweggrund aber ist der: daß es unmöglich ist, gleichzeitig die Beziehungen und Eigenschaften sämtlicher in Rede stehender Sub-

¹⁾ Band II, 232.

stanzen in zugleich einfacher und klarer Weise auszudrücken, gleichgültig nach welchem der jetzt herrschenden Principien man auch die rationellen Formeln bilden mag.“

Gegenüber diesen Ausführungen schien es E r l e n m e y e r angezeigt, an Kekulés oben gebrachte Ausführungen in seiner Abhandlung „Note sur les acides itaconique et pyrotartrique“ in den Bulletins de l'Academie Royale de Belgique [2] 11, 674 zu erinnern, die in E r l e n m e y e r s Uebersetzung hier angefügt werden sollen¹⁾. „Man wird nicht in Abrede stellen können, daß diese Formeln in der Schreibweise der Typentheorie die Beziehungen der in Rede stehenden Substanzen ausdrücken; aber man kann andererseits nicht verkennen, daß sie nicht mehr die Einfachheit und Klarheit besitzen, welche sonst gewöhnlich die typischen Formeln charakterisiren. Die Ursache darin ist übrigens leicht einzusehen.

„Die Schreibweise unserer Formeln ist eine Sache der Uebereinkunft. Die meisten Chemiker sind übereingekommen, sich der typischen Schreibweise zu bedienen, mit Ausnahme einiger, die es aus irgend welchen Gründen vorziehen, dieselben in etwas anderer Form auszudrücken. Wenn neue Thatsachen aufgefunden worden sind, so genügt es, das Princip der gerade gebräuchlichen Schreibweise auf sie anzuwenden, um zu Formeln zu gelangen, welche die Thatsachen zusammenfassen.

„Aber es kann vorkommen, daß eine neue Thatsache sich außerhalb der Grenze derjenigen Fälle befindet, die von dem theoretischen Princip, welches der Schreibweise als Grundlage dient, vorausgesehen wurden. In einem solchen Falle paßt sich dann die Schreibweise nicht mehr den Thatsachen in natürlicher Weise an. Die Addition des Wasserstoffs und des Broms zur Fumarsäure und zur Itaconsäure ist aber ein solcher Fall.

„Man wird es nun immer zweckmäßiger finden, die Eigenschaften und Beziehungen der Körper in kurzen symbolischen Ausdrücken zusammenzufassen, als sie in weitschweifigen Beschreibungen aufzuzählen. Man sollte dabei aber nie vergessen, daß die chemischen Formeln die Ideen nur ausdrücken, aber nie ersetzen können, und ferner, daß Fälle vorkommen können, in welchen unsere Formeln, schon wegen des Princip, welches ihnen als Grundlage dient, die Thatsachen nur in unvollständiger Weise ausdrücken können.

¹⁾ Band II, 203.

„Bei einem solchen Stande der Dinge ist es vielleicht nicht ungeeignet, wenn ich hier nochmals die Ideen zusammenfasse, die, nach meiner Ansicht, durch die Schreibweise der Formeln ausgedrückt werden sollen. Wenn eine organische Substanz Sauerstoff enthält, der mit der Kohlenstoffgruppe nur durch eine von den zwei Affinitätseinheiten, die das Sauerstoffatom besitzt, verbunden ist, so löst sich dieser Sauerstoff leichter von der Kohlenstoffgruppe los, als derjenige, der durch seine beiden Affinitätseinheiten an Kohlenstoff gebunden ist. Derjenige Wasserstoff eines organischen Molecüls, der mit dem Kohlenstoff nur in indirecter Verbindung steht, trennt sich leichter los, und wird leichter ersetzt, als diejenigen Wasserstoffatome, die direct an Kohlenstoff gebunden sind. Die chemische Natur solcher mit der Kohlenstoffgruppe nur durch Vermittlung des Sauerstoffs zusammenhängender Wasserstoffatome (oder, richtiger gesagt, chemische Natur des Platzes, den sie einnehmen) ist abhängig von der chemischen Natur der Elemente, die sich im Molecül in seiner Nähe befinden. Solcher Wasserstoff wird leicht durch Metalle ersetzt, wenn er sich in der Nähe von zwei Sauerstoffatomen befindet, er besitzt diese Eigenschaft nicht, wenn er nur einem Sauerstoffatom benachbart gestellt ist.

„Dieselben Ideen über die vieratomige Natur des Kohlenstoffs, über die gegenseitige und bisweilen unvollständige Sättigung der Verwandtschaftseinheiten der Atome, die ein Molecül zusammenhalten, etc., erklärt auch, warum gerade die Fumarsäure und Itaconsäure (und einige andere Körper von ähnlicher Constitution) die Eigenschaft besitzen durch Addition Verbindungen einzugehen.“

In dem folgenden Jahre veröffentlichte Kekulé die dritte Fortsetzung seiner

*Untersuchungen über organische Säuren*¹⁾.

IV. *Fumarylchlorid, Maleïnsäure-Anhydrid, Maleïnsäure.*

Wie schon aus den vorher besprochenen Abhandlungen hervorgeht, sind es vorzugsweise drei Reaktionen, die Kekulé bei den ungesättigten Dicarbonsäuren untersucht: Die Anlagerung von Wasserstoff, die Anlagerung von Brom und die Zersetzung der durch Bromanlagerung entstandenen Säuren.

¹⁾ A. Suppl. 2, 85 (16. 8. 1862); Band II, 274; Bull. Acad. Roy. Belg. 13, 355 (1862); Band II, 215.

Die Bromaddition dehnt Kekulé jetzt auf zwei Abkömmlinge der Fumar- und Maleinsäure aus, auf das Fumarylchlorid und das Maleinsäureanhydrid.

Mit Brom führt er das Fumarylchlorid in das von Perkin und Duppa durch Substitution aus Succinylchlorid erhaltene Dibromsuccinylchlorid über, das mit Wasser die gewöhnliche Bibrombernsteinsäure gibt, identisch mit der durch Bromanlagerung aus Fumarsäure und Bromsubstitution aus Maleinsäure erhaltenen Säure.

Dagegen erhielt Kekulé durch Anlagerung von Brom an Maleinsäureanhydrid das Anhydrid, einer mit der gewöhnlichen Dibrombernsteinsäure isomeren Säure der Isobibrombernsteinsäure. „Das Silbersalz der Isobibrombernsteinsäure“, sagt Kekulé, „zerfällt“ mit Wasser gekocht „genau wie das Silbersalz der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure.“ Aber Kekulé bestimmte das Krystallwasser in dem Calciumsalz der entstandenen Weinsäure nicht, sondern nur den Kalk, in dem bei 200° getrockneten Salz. Ich füge hinzu, daß R. Demuth und V. Meyer¹⁾ später zeigten, daß aus isobibrombernsteinsaurem Silber wesentlich Traubensäure entsteht. Erst Bror Holmberg²⁾ einer- und A. Mc. Kenzie³⁾ andererseits zerlegten 1911 die Isodibrombernsteinsäure in ihre optisch aktiven Komponenten.

Durch Kochen mit Wasser gibt die Isobibrombernsteinsäure eine mit der aus der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure auf dieselbe Weise erhaltenen Brommaleinsäure isomere Säure, die Kekulé Isobrommaleinsäure nennt. Es war die Bromfumarsäure.

Maleinsäure mit Brom und Wasser auf 100° erhitzt ging in ein Gemisch von gewöhnlicher und Isobibrombernsteinsäure über. Die Bildung der ersteren Säure führt Kekulé auf die Anlagerung von Brom an zunächst aus Maleinsäure entstandene Fumarsäure zurück. In der Tat lagert sich Maleinsäure durch Einwirkung von Brom- und Jodwasserstoffsäure sehr leicht in Fumarsäure um; Salpetersäure wirkt ebenso.

V. Citraconsäure, Mesaconsäure, Citraconsäureanhydrid.

Mit dem früher untersuchten Verhalten der Itaconsäure gegen Wasserstoff und Brom vergleicht Kekulé das Verhalten ihrer Isomeren. Zunächst zeigt er, daß Citraconsäure mit konzentrierter Jodwasserstoff-

¹⁾ B. 21, 268 (1888).

²⁾ C. 1911, II, 1432.

³⁾ C. 1912, II, 1101.

säure auf 100° erhitzt in Mesaconsäure übergeht. Dann beweist er, daß Citra- und Mesaconsäure mit Natriumamalgam und Wasser zusammengestellt dieselbe Brenzweinsäure geben, wie die Itaconsäure. Dagegen findet er, daß die drei Säuren durch Anlagerung von Brom in drei isomere Säuren übergehen, die er nunmehr als Ita-, Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure unterscheidet.

Während aber die Itabibrombrenzweinsäure, wie Kekulé in seiner zweiten Mitteilung über organische Säuren berichtet hatte, beim Kochen ihrer wässerigen Lösung mit Basen Aconsäure gibt, entsteht aus Citra- und Mesabibrombrenzweinsäure unter diesen Bedingungen, indem sich Bromwasserstoff und Kohlendioxyd abspalten, die bei 65° schmelzende Bromcrotonsäure, die sich mit Natriumamalgam und Wasser zusammengebracht in Buttersäure verwandelt.

Das früher beschriebene Bromcitraconsäureanhydrid entsteht aus Citraconsäureanhydrid und Brom, weil sich offenbar das zunächst gebildete Dibromanlagerungsprodukt zu leicht unter Bromwasserstoffabspaltung zersetzt.

Erhitzt man Mesaconsäure mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure auf 140—160°, so scheidet sich Jod ab unter Bildung von Brenzweinsäure.

In einer Anmerkung teilt Kekulé mit, daß sich *Jodquecksilber in Jodwasserstoff* löst und daß aus der so erhaltenen konzentrierten Lösung Schwefelwasserstoff nur dann „Jodquecksilber-Schwefelquecksilber oder Schwefelquecksilber“ gefällt wird, wenn man sie mit viel Wasser verdünnt. „Umgekehrt wird *Quecksilbersulfid durch Jodwasserstoffsäure* unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff gelöst.“

„Bromcitraconsäureanhydrid zeigt gegen Wasser ein höchst eigen thümliches Verhalten. Es löst sich in kaltem Wasser rasch auf und erzeugt Monobromcitraconsäure. Es kann indeß aus siedendem Wasser umkrystallisirt werden, und scheidet sich dann entweder als krystallinisch erstarrendes Oel, oder, bei verdünnten Lösungen, in Form glänzender Blättchen aus.“

Am Schlusse der Abteilung V wendet sich Kekulé sehr scharf gegen A. Cahours¹⁾, der ein halbes Jahr nach Kekulés zweiter Abhandlung über organische Säuren „Itaconsäure und Brenzweinsäure“²⁾ in derselben Richtung angestellte Versuche veröffentlichte. Die Pariser Aka-

1) Compt. rend. 54, 175 (20. 1. 1862); A. Suppl. 2, 74—79 (18. 8. 1862).

2) Vgl. S. 213.

demie hatte zwei Noten Kekulé¹⁾ gegen Cahours nicht in ihre Comptes rendus aufgenommen, sondern nur als Prioritätsreklamation angekündigt und Dumas und Balard mit einem Bericht über diese Angelegenheit beauftragt, der indessen nie erschien, eine Erwiderung Cahours²⁾ auf die erste Note Kekulé dagegen in vollem Umfang abgedruckt. So faßt denn Kekulé seine Kritik der Widersprüche zwischen ihm und Cahours in seiner deutschen Abhandlung zusammen.

VI. Wasserstoffaddition durch Zink³⁾.

In der Einleitung gibt Kekulé eine Uebersicht über die damals bekannten Reaktionen der Anlagerung von Wasserstoff an organische Verbindungen. Er stellt fest, daß ihm damals zur Zeit der Veröffentlichung der ersten Abteilung seiner „Untersuchungen über organische Säuren“⁴⁾ die von Zinin⁵⁾ entdeckte Umwandlung des Benzils in Benzoin mit Zink und Schwefelsäure noch nicht bekannt sein konnte. Kekulé glaubt aber „die Vermuthung aussprechen zu dürfen, daß Kolbe⁶⁾ seine ‚neue Versuchsreihe über directe Einführung von Wasserstoff in organische Verbindungen‘ damals noch nicht begonnen hatte“. „Bei allen früheren Wasserstoffadditionen war als Wasserstoffquelle Zink, in den meisten Fällen bei Gegenwart einer verdünnten Mineralsäure, in Anwendung gebracht worden, nur Kolbe hatte sich, wie ich, des Natriumamalgams bedient.“

Unmittelbar beeinflusst von Kekulé's Methode, Wasserstoff mittels Natriumamalgam anzulagern, sind folgende damals ausgeführte Untersuchungen: Die Umwandlung von Piperinsäure in Hydropiperinsäure durch Kekulé's Freund Foster⁷⁾. Die Umwandlung von Zimtsäure in Hydrozimtsäure durch Erlenmeyer sen. und Alexejeff⁸⁾. Die Reduktion einzelner Zuckerarten zu Mannit von Ed. Linnemann⁹⁾, damals Kekulé's Privatassistent.

Kekulé selbst hatte noch die Aconitsäure und einige Allylverbindungen in den Kreis seiner Versuche gezogen.

Während sich das Natriumamalgam nicht durch Zink in saurer Lö-

¹⁾ Compt. rend. **54**, 275 (10. 2. 1862); **54**, 1064 (19. 2. 1862).

²⁾ Compt. rend. **54**, 505, 506—510 (3. 3. 1862): A. Suppl. **2**, 79—84 (16. 8. 1862).

³⁾ Band II, 292.

⁴⁾ A. Suppl. **1**, 129 (26. 6. 1861); Band II, 233.

⁵⁾ A. **119**, 179—182 (3. 8. 1861).

⁶⁾ A. **118**, 122—124 (3. 4. 1861).

⁷⁾ J. ch. **15**, 17 (1862): A. **124**, 115—123 (18. 10. 1862).

⁸⁾ A. **121**, 375—376 (6. 3. 1862).

⁹⁾ A. **123**, 136—140 (30. 7. 1862).

sung ersetzen läßt, gelingt die Reduktion der Fumarsäure zu Bernsteinsäure durch Zink in alkalischer Lösung.

VII. *Betrachtungen über einige Fälle von Isomerie.*¹⁾

Kekulé stand nunmehr vor der schwierigen Aufgabe, diese von ihm bearbeiteten merkwürdigen Fälle von Isomerie zu erklären. Kein Wunder, daß er in den sechs vorhergehenden Abschnitten sich ausschließlich der empirischen Molekularformeln bediente. Die Grundlage für seine Betrachtungen bilden die von ihm entdeckten Reaktionen der Anlagerung von Wasserstoff und von Brom, die er zunächst noch einmal übersichtlich zusammenstellt:

Fumarsäure und Maleinsäure geben dieselbe Bernsteinsäure; Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure dieselbe Brenzweinsäure. Dagegen „erzeugt“ „jede der *zwei* isomeren Säuren $C_4H_4O_4$ und jede der *drei* isomeren Säuren $C_5H_6O_4$ “ „eine eigenthümliche, ihr entsprechende bromhaltige Säure.“

Wie verkehrt es wäre, aus der Benutzung der empirischen Molekularformeln für diese Isomerien, den Verzicht Kekulé's auf Konstitutionsformeln heraus zu argumentieren, zeigen seine wichtigen Betrachtungen, deren Hauptsätze folgende sind:

„Die Bernsteinsäure und die mit ihr homologe Brenzweinsäure können nach den Ansichten über die Atomigkeit der Elemente, die ich vor längerer Zeit mitgeteilt habe, als geschlossene Molecüle betrachtet werden; das heißt alle Verwandtschaftseinheiten der das Molecül zusammensetzenden Atome sind durch andere Atome gesättigt.“

„Nimmt man nun an, daß in der einen oder anderen dieser beiden normalen Säuren zwei solche Wasserstoffatome fehlen, so hat man einerseits die Zusammensetzung der Fumarsäure und der Maleinsäure, andererseits die Formel der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure. Da nun in der Bernsteinsäure *zwei* Paare solcher an den Kohlenstoff gebundener Wasserstoffatome vorhanden sind, so sieht man die Möglichkeit der Existenz *zweier* wasserstoffärmeren Säuren ein, je nachdem das eine oder das andere dieser Wasserstoffpaare fehlt. Für die Brenzweinsäure versteht man ebenso die Existenz von *drei* isomeren wasserstoffärmeren Säuren, je nachdem das eine oder das andere der *drei* Paare von Wasserstoffatomen, die in dem Molecül der normalen Substanz direct an den Kohlenstoff gebunden sind, nicht vorhanden ist.

¹⁾ Band II, 294.

„An der Stelle des Molecüls, wo die beiden Wasserstoffatome fehlen, sind zwei Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs nicht gesättigt; es ist an der Stelle gewissermaßen eine *Lücke*.“

Dazu macht Kekulé die Anmerkung: „Man kann natürlich eben so gut annehmen, die Kohlenstoffatome seien an der Stelle gewissermaßen zusammengeschoben, so daß zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Es ist dieß nur eine andere Form für denselben Gedanken.“

Aus dieser Annahme zieht Kekulé die folgenden Schlüsse: „Daraus erklärt sich die ausnehmende Leichtigkeit, mit welcher solche gewissermaßen lückenhafte Substanzen sich durch Addition mit Wasserstoff oder mit Brom vereinigen. Die freien Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs haben ein Bestreben, sich zu sättigen und so die Lücke auszufüllen.

„Bringt man an diese freien Stellen Wasserstoff, so sind alle Kohlenstoffatome im Inneren des Molecüls an dasselbe Element, an Wasserstoff gebunden; man sieht keinerlei Grund für die Existenz verschiedener Modificationen der so erhaltenen normalen Substanzen ein. In der That kennt man bis jetzt nur Eine Bernsteinsäure und nur eine Brenzweinsäure.

„Setzt man dagegen an dieselben freien Stellen Brom, so ist der Kohlenstoff im Inneren des Molecüls zum Theil an Wasserstoff, zum Theil an Brom gebunden; und es ist dann leicht einzusehen, daß verschiedene Modificationen solcher bromhaltiger Säuren existiren müssen, je nachdem sich das Brom an der einen oder anderen Stelle befindet. Man sieht weiter leicht, daß aus jeder Modification einer wasserstoffärmeren Säure sich durch Bromaddition eine ihr entsprechende Modification der bromhaltigen Säure erzeugen muß. Man kann ferner voraussagen, daß aus den verschiedenen Modificationen einer bromhaltigen Säure durch Rückwärtssubstitution dieselbe normale Säure entstehen wird.“

Mit einer Begründung, warum er bei diesen Betrachtungen rationelle Formeln vermeidet, und einem Hinweis auf ihre Verwendung zum Verständnis der Isomerie der Weinsäure schließt Kekulé's Abhandlung.

„Ich habe es aus mehrfachen Gründen, namentlich um allgemein verständlich zu sein, vorgezogen, bei diesen Betrachtungen alle s. g. rationellen Formeln zu vermeiden. Es ist an sich einleuchtend, daß diese und ähnliche Ansichten, die sich aus der Theorie der Atomigkeit der

Elemente herleiten, in der mannigfaltigsten Weise durch Formeln ausgedrückt werden können, wie dieß in ähnlichen Fällen in neuerer Zeit von vielen Chemikern, wie mir scheint nicht gerade zur Erleichterung des Verständnisses, gethan worden ist. Ich halte es sogar für geeignet, diese Betrachtungen, obgleich sie einer ziemlich allgemeinen Anwendung fähig sind, für den Augenblick nicht weiter auszudehnen, weil ich mir nicht den Vorwurf zuziehen möchte, ich laße mich allzuweit durch grundlose Hypothesen hinreißen; ein Vorwurf, der so lange für begründet gehalten werden könnte, als die Theorie der Atomigkeit nicht im Zusammenhang dargelegt worden ist.

„Ich will indeß jetzt schon beifügen, daß dieselben Ansichten auch von der Existenz der verschiedenen Modificationen der Weinsäuren eine gewisse Rechenschaft geben; und daß man bei etwas weiterem Ausdehnen dieser Ansichten sogar die Möglichkeit isomerer Modificationen einsieht, bei welchen die Stellung der Atome im Molecül so weit gleich ist, daß die chemischen Eigenschaften dieselben sein müssen, bei denen aber dennoch eine gewisse Verschiedenheit der Anordnung der Atome stattfindet, aus welcher sich vielleicht später jene merkwürdigen Erscheinungen der Molecularasymmetrie werden erklären lassen, die gerade die Weinsäure in so auffallendem Maße zeigt.“

Welche Vorstellungen Kekulé beim Niederschreiben dieser letzten Sätze bewegten, bleibt uns verborgen. Aber mir will es scheinen, als seien es raumchemische Bilder gewesen, die seinem ahnenden Geist damals vorschwebten. Jedenfalls fußen auf diesen Betrachtungen Kekulé's die nächsten Versuche, die Isomerie dieser ungesättigten Dicarbonsäuren durch Konstitutionsformeln zur Anschauung zu bringen, für die die Formen sich erst entwickeln mußten.

Am Schlusse seiner Abhandlung dankt er seinem Assistenten E. L i n n e m a n n für die wertvolle Hilfe, die er ihm bei der Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet habe.

In den Kreisen der Chemiker erregten Kekulé's Untersuchungen über organische Säuren berechtigtes Aufsehen. Aus dem Lager der Gegner ergriff K o l b e die Gelegenheit, um in einer Abhandlung „Ueber die Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure, sowie der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure“¹⁾ seine Ansicht über die Ursache dieser Isomerien auseinanderzusetzen. Ich will mich damit begnügen, nur

1) Z. f. Ch. 6, 13—21 (1863).

einige Sätze K o l b e s anzuführen, die für seine damaligen Anschauungen kennzeichnend sind: „Der Kohlenstoff: C_2 “, sagt K o l b e, „ist nicht absolut ein vieratomiges Element, sondern auch zweiatomig (sogar auch dreiatomig in der Oxalsäure: $2HO \cdot C_4O_6$). Er ist vieratomig in der Kohlensäure und dem Grubengas, zweiatomig in dem Kohlenoxyd und dem Methylen, als zweiatomiges Element aber in allen diesen Verbindungen stets bald mehr, bald weniger bestrebt, sich auf die höhere Sättigungsstufe zu erheben. Das Gleiche gilt von allen anderen Elementen, welche mehrere Sättigungsstufen haben.“ Gerade diese Oxalsäureformel K o l b e s zeigt, daß nach ihm die Radikale in dem Molekül eine Art Sonderexistenz führen. Bei der Annahme, daß das Carbonyl C_2 in der Oxalsäure dreiwertig ist, bleiben die beiden Moleküle Wasser HO ganz außer Betracht, sie lagern sich mit dem Radikal zusammen als solches im vollen Gegensatz zu K e k u l é s Anschauungen.

Zu den beiden in der Zeitschrift für Chemie aufeinander folgenden Abhandlungen Kekulés und K o l b e s macht E r l e n m e y e r ¹⁾ eine Reihe von Bemerkungen, von denen ich nur eine hier anführen möchte. E r l e n m e y e r bestreitet mit vollem Recht, daß es zwei verschiedene Formen desselben Gedanken seien, wenn man Lücken an Kohlenstoffatomen annehme, oder annehme, daß zwei Kohlenstoffatome sich durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Denn in einem Falle fehlten beide Wasserstoffatome ein und demselben Kohlenstoffatom, in dem anderen Falle zwei verschiedenen Kohlenstoffatomen.

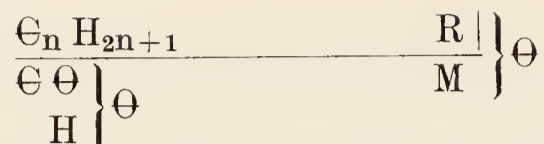
Wir wenden uns von diesen ersten Mitteilungen über „Untersuchungen organischer Säuren“ zunächst zu einigen, im Sommer 1861 und bei Beginn der Jahres 1862 veröffentlichten, kleineren Arbeiten, die sich auf anderen Gebieten der organischen Chemie bewegen.

Einwirkung von Chloral auf Natriumalkoholat ²⁾).

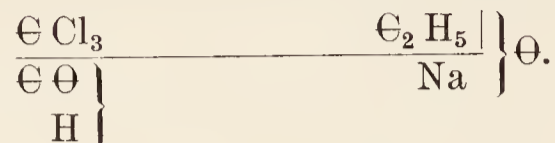
Wie im vorigen Abschnitt berichtet wurde, untersuchte Kekulé in Heidelberg das Chloralid, das durch Behandlung mit Schwefelsäure aus Chloral entstehende Kondensationsprodukt. Bei dem Studium der Einwirkung von Natriumalkoholat auf Chloral erwartete Kekulé, daß nach dem in seiner Abhandlung „Constitution und Metamorphosen der chemischen Verbindungen“ entwickelte Schema:

¹⁾ Z. f. Ch. 6, 21—22 (1863).

²⁾ A. 119, 187—189 (3. 8. 1861); Band II, 343.



sich die Reste $C Cl_3$ und $C_2 H_5$ vereinigen würden:



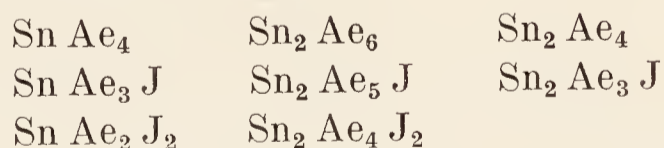
Tatsächlich verlief die Reaktion nach dem Schema:



Es entstanden Chloroform und Aethylformiat.

Betrachtungen über die Stannäthyle¹⁾.

Wie wir das später bei anderen Verbindungsklassen noch des öfteren finden werden, sah sich Kekulé durch sein Lehrbuch veranlaßt, über die Konstitution der Stannäthyle Betrachtungen anzustellen, die er nicht nur in seinem Lehrbuch, sondern auch in den Annalen veröffentlichte. Von der Annahme ausgehend, daß das Zinn wie der Kohlenstoff ein vieratomiges Element ist, gibt er den von Löwig dargestellten Stannäthylverbindungen neue Formeln und entsprechende Namen. Vom Zinnjodid SnJ_4 leitet er durch schrittweisen Ersatz von Jod durch Aethyl vier Verbindungen ab. Neben das Stannteträthyl stellt er die Formeln von Stanntriäthyl und Stanndiäthyl, die verdoppelt werden. Durch Ersatz von Aethyl in den beiden zuletzt genannten Verbindungen durch Jod leitet er Formeln ab, die er einigen der von Löwig beschriebenen Verbindungen beilegt. Von einer experimentellen Prüfung seiner Ansichten sieht Kekulé ab, da sich, wie er weiß, Löwig von neuem mit diesem Gegenstand beschäftigen will. Kekulé gliedert demnach die Stannäthylverbindungen in folgende drei Reihen:



Offenbar hatte Kekulé den Angriff Kolbes²⁾ im Sinn, als er den Satz niederschrieb: „Daß diese Beziehungen nicht einfach Formelspielereien sind, zeigt unter anderem die von Frankland gemachte Beobachtung³⁾, daß bei Einwirkung von Jod auf Stann-

¹⁾ A. **119**, 190—193 (3. 8. 1861); Band II, 345.

²⁾ A. **113**, 294 (1860).

³⁾ A. **111**, 53 (1859).

dimethyldiäthyl das Methylenstannäthyljodid (Joddistannäthyl, Frankland) gebildet wird.“ Kekulé schreibt dieser Verbindung die Formel $\text{Sn}_2\text{Ae}_4\text{J}_2$ zu und leitet sie von Sn_2Ae_6 ab. Eingehender als in der Annalenabhandlung legte Kekulé in seinem Lehrbuch die Zinnverbindungen der Alkoholradikale¹⁾ dar. Seine Abhandlung schließt er mit dem Hinweis, daß die Analogie der Zinnverbindungen mit einzelnen Kohlenstoffverbindungen „an Interesse gewonnen hat, seitdem das Zinn und der Kohlenstoff als vieratomig erkannt worden sind.“



Abb. 53. Eduard Linnemann.

Ueber die Einwirkung von Jod auf einige organische Schwefelverbindungen²⁾.

Auch diese in Gemeinschaft mit seinem Privatassistenten E. Linnemann durchgeführte und veröffentlichte Arbeit war durch die Bearbeitung des betreffenden Abschnittes in seinem Lehrbuch veranlaßt. Desains³⁾ hatte durch Einwirkung von Jod auf Xanthogenate eine Verbindung dargestellt, die Debus⁴⁾ später eingehender untersuchte, der auch eine entsprechende Verbindung aus äthylmonosulfocarbonsauren Salzen gewann. Debus und nach ihm Ch. Gerhardt versuchten Formeln für diese Verbindungen aufzustellen. H. Limpricht glaubte „in seinem vortrefflichen Lehrbuch“⁵⁾ auf rationale Formeln für diese Verbindungen einstweilen verzichten zu müssen.

Kekulé gibt nunmehr für die Aethylmonosulfocarbonsäure, die Aethyldisulfocarbonsäure und die durch Jod aus den Salzen beider Säuren entstehenden Verbindungen folgende Formeln:

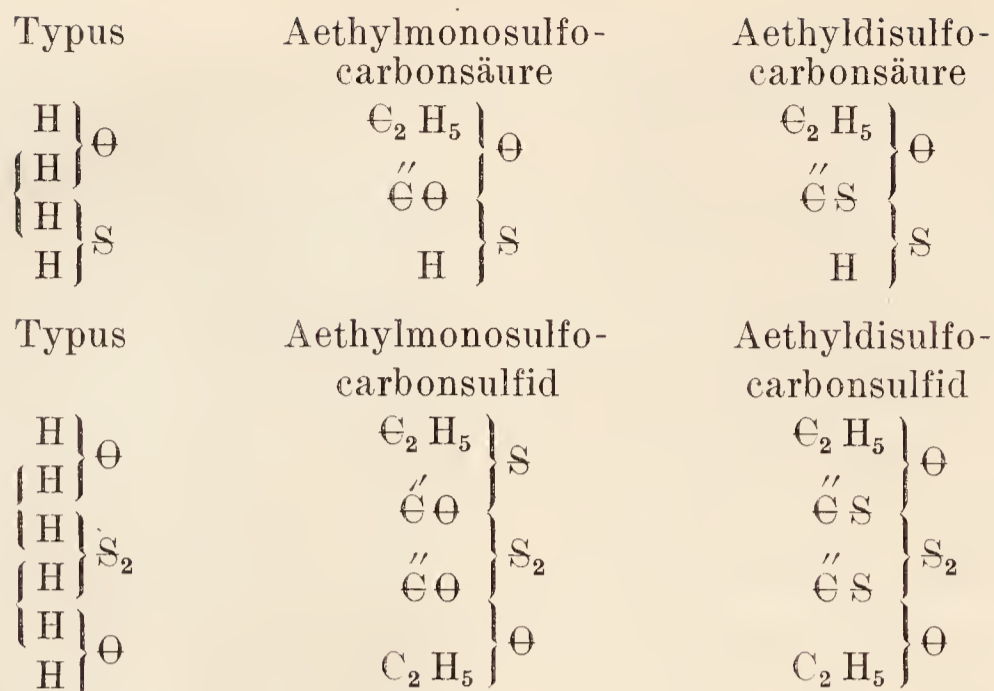
¹⁾ Organische Chemie, Bd. I, § 782—788; S. 504—512.

²⁾ A. **123**, 273—286 (16. 8. 1862); Band II, 506; Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **13**, 156—168 (1. 2. 1862); Band II, 498.

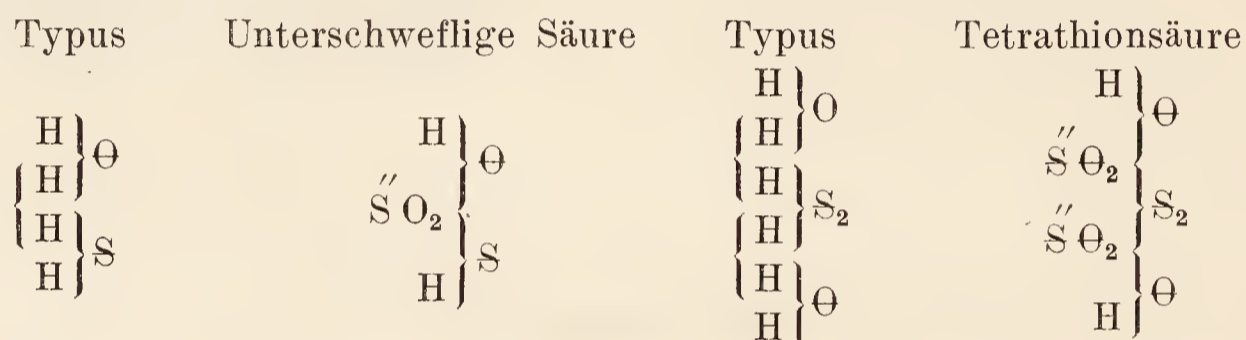
³⁾ A. **64**, 325 (1847).

⁴⁾ A. **72**, 1—24 (1849)

⁵⁾ I, 368 und 370.



„Die aus der unterschweifligen Säure oder vielmehr aus ihren Salzen, durch Einwirkung von Jod entstehende Tetrathionsäure erscheint dann den erwähnten Aethylsulfo-carbonsulfiden vollständig analog:



Zur Verallgemeinerung dieser Anschauung prüften Kekulé und L i n n e m a n n die Einwirkung von Jod auf „die einfachsten Sulphydrate der organischen Chemie, das Aethylsulphydrat (Mercaptan) und das Acetylsulphydrat (Thiacetsäure)“. Sie erhielten auf diesem Weg das schon bekannte *Aethyldisulfid* und entdeckten das „große, farblose und völlig durchsichtige Krystalle“ bildende *Acetyldisulfid* $\left. \begin{array}{c} \text{C}_2 \text{H}_5 \Theta \\ \text{C}_2 \text{H}_5 \Theta \end{array} \right\} \text{S}_2$.

Ein Versuch, dem Acetyldisulfid durch Quecksilber den Schwefel zu entziehen, „um so das Radical Acetyl zu isoliren“, schlug fehl. Dagegen wurde die Bildung von Thiacetsäureanhydrid beim Erhitzen vom thiacetsaurem Blei festgestellt.

Wie man sieht, stellt diese Arbeit eine Ergänzung zu der Abhandlung dar, in der Kekulé im Jahre 1854 die Thiacetsäure beschrieben hat. Wie bereits oben erwähnt, hat Ulrich in Kolbes Laboratorium sich ebenfalls mit der Thiacetsäure beschäftigt. Kekulé kritisiert die Art, wie Ulrich die Thiacetsäure bereitet, und macht genauere Angaben über die Darstellung dieser Säure.

Am Schlusse der Abhandlung formuliert Kekulé die Sauerstoffsäuren des Schwefels nach typischer Auffassung und spricht die Hoffnung aus, durch Einwirkung von Jod auf Trithionsäure eine neue Sauerstoffsäure des Schwefels von der Formel $S_6 O_{12} H_2$ gewinnen zu können. Auf diese Versuche ist Kekulé selbst nicht wieder zurückgekommen, wohl aber leiten sie hierüber zu den Versuchen, die später sein Schüler Spring über die Polythionsäure ausführte (vgl. S. 429).



Abb. 54. Hans Hübner.
A. K.-Z.

Seit Herbst 1860 arbeitete Hans Hübner¹⁾ in Kekulé's neu eingerichtetem Laboratorium, um sich unter Kekulé's Leitung in organischer Chemie weiter auszubilden. Dort entstanden seine Versuche:

„*Uebereinige Zersetzungen des Acetylchlorids*“²⁾ und „*Ueber Cyanacetyl*“³⁾.

Kekulé⁴⁾ hatte bei dem Studium der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Salicylsäure die Bildung Dichlorbenzoylchlorid neben Monochlorbenzoylchlorid beobachtet und dies durch die substituierende Wirkung des Phosphor-pentachlorides erklärt. Hübner erhielt in der Tat aus Acetylchlorid durch Fünffach-Chlorphosphor neben Trichloracetylchlorid auch Pentachloräthan.

Dann setzte Hübner das Acetylchlorid mit Cyansilber um zu *Acetylcyanid*, das er später eingehender untersuchte; es entsprach dem von Liebig und Wöhler⁵⁾ entdeckten Benzoylcyanid. In Berührung mit festem Kalihydrat oder Natrium sah Hübner das Cyanmethyl in eine polymere Verbindung übergehen.

¹⁾ Hans Hübner von F. Beilstein: B. 17, III, 762 (1884).

²⁾ A. 120, 330 (19.12.1861). ³⁾ A. 124, 315 (11.12.1862); datiert Gent Sommer 1862.

⁴⁾ A. 117, 150 (1861).

⁵⁾ A. 3, 267 (1832).

Der Umwandlung derartiger Ketonsäurenitrile in die entsprechenden Amide und Säuren gelang erst sechzehn Jahre später L. Claisen¹⁾ im Bonner Laboratorium. Damit war die Synthese der Brenztraubensäure, der Phenylglyoxylsäure und des Isatins erreicht.

Kekulé's Verheiratung mit Stephanie Drory.

Mehrfach ist uns in Kekulé's Briefen aus der Anfangszeit seines Genter Lebens das Gefühl der Vereinsamung entgegengetreten, das Heimweh nach Heidelberg. Seinen wissenschaftlichen Arbeiten kam der Mangel an gesellschaftlichem Umgang zugute. Trotz der gewiß nicht leichten Eingewöhnung in so ganz andersartige Verhältnisse gewann er die Zeit für eine Fülle wissenschaftlicher Entdeckungen und zur Förderung seines in Heidelberg begonnenen Lehrbuches, von dem in wenigen Jahren drei Lieferungen — der erste Band — erschienen. Wir hörten von ihm, wie er, auf Konzerte, Theater und Gesellschaften verzichtend, den Tag über bis spät in die Nacht herein arbeitet. Aber ohne es zu wollen, kam der junge deutsche Professor durch seine Stellung und seine glänzenden Gaben in Verkehr mit den ersten Familien der Stadt²⁾. Unter diesen ragte das Haus eines geborenen Engländers George William Drory († 1887) hervor, der mit Stephanie van Aken, einer Dame aus altflämischem Geschlecht, verheiratet war. G. W. Drory war von Beruf Gasingenieur, frühzeitig in den Dienst der großen Imperial Continental Gas Association getreten, allmählich zum Direktor der, dieser Gesellschaft gehörigen, Gasfabrik zu Gent, dann zum „Inspecteur général“ des ganzen großen Aktienunternehmens auf dem Kontinent aufgestiegen und auch Königl. Hannoverscher Konsul. In seiner alten Stadtbehausung, dem ehemaligen „Hotel“ Borluut und auf seinem Landsitze Meirelbeke entfaltete das Haus Drorys eine glänzende Geselligkeit, die ein Kreis von fünf anmutigen, reichbegabten und vorzüglich gebildeten Töchtern verschönte, von denen die älteren damals bereits verheiratet waren, die anderen bald den Ehebund schlossen. Die zweitjüngste Tochter Stephanie war es, die Kekulé rasch derart zu fesseln wußte, daß er im Anfang April 1862 um ihre Hand anhielt und mit ihr bald darauf Ende Juni (24.) den Bund fürs Leben schloß. Die Hochzeitsreise wurde in die Schweiz unternommen, aber noch im Herbst des Jah-

¹⁾ B. 10, 429 (1877); 11, 620; 1563 (1878).

²⁾ Die folgenden Mitteilungen verdanke ich Stephan Kekulé von Stradonitz.



Abb. 55. Stephanie Kekulé geb. Drory, 1862.
A. K.-Z.



Abb. 56. August Kekulé, 1862.

A. K.-Z.

res die Londoner Weltausstellung von 1862 besucht. Kekulés deutsche Freunde, die das junge Paar dort sahen, wissen den Eindruck, den Stephanie Kekulé damals durch ihr anmutiges Wesen, durch ihren lebhaften Anteil an den wissenschaftlichen Interessen ihres Mannes, ihre offensichtliche Zuneigung zu ihm auf sie machte, nicht genug zu rühmen.

Das Glück sollte aber nur von kurzer Dauer sein. Am 1. Mai 1863 schenkte Stephanie Kekulé frühzeitig einem Sohn Stephan das Leben und verschied einige Tage darauf, bis dahin ein Bild der Gesundheit.

Durch seine Heirat war Kekulé in einen großen Kreis bedeutender, geistvoller Männer getreten. Vor allem gehörte dazu ein Schwager von George William Drory, der Advokat Hyppolite Metdenningen († 1881), Führer der Flandrischen Liberalen, dem nach seinem Tode vor dem Justizpalast in Gent ein lebensgroßes Standbild in Erz errichtet wurde. Ein Schwager Kekulés war der reiche Zuckerfabrikant Adolphe Neyt, der auf seinem Stadthause in Gent eine private Sternwarte hatte einrichten lassen, Meister in der Kunst des Photographierens war und in der Tat in der Herstellung von Mondphotographien für die damalige Zeit Bedeutendes leistete. Mit ihm hat Kekulé auf das Eifrigste mehrere Jahre hindurch photographiert, wozu auf dem Landsitze Meirelbeke ein Atelier auf das Vollkommenste eingerichtet worden war. Kekulé interessierte sich damals auch lebhaft für die von Adolphe Neyt eingerichteten, mit Seewasser gespeisten Zimmeraquarien, die seltene Seetiere beherbergten. Endlich bot das Haus Neyt durch die in ihm angesammelten Kunstschatze, namentlich eine berühmte Sammlung historischer Waffen, mannigfache Anregung. Der zweite Schwager war Adolphe Pauli, wie Kekulé, Deutscher von Abstammung, 1895 als Professor der Architektur an der Universität Gent gestorben, Erbauer des 1890 vollendeten „Institut des sciences“ in Gent, des, nach dem Brüsseler Justizpalast, gewaltigsten Profanbaues Belgiens —, der schon 1870 mit Viollet-leDuc an den Wiederherstellungsarbeiten des Genter Rathauses mit beteiligt gewesen war. Kekulés dritter Schwager war der Brüsseler Advokat Jules Guillery, der als Führer der Belgischen Radikalen eine große Rolle spielte, später lange Jahre Präsident der Deputierten-Kammer war und im Jahre 1902 als Staatsminister starb.

Daß übrigens auch Kekulés Schwiegervater ein geistig hochstehender und wissenschaftlich fein gebildeter Mann war, beweist neben seiner leitenden Stellung in einem der damals größten industriellen Unter-

nehmen Englands, daß ihn die Royal Society in London in den achtziger Jahren zum Mitglied erwählte.

Sodann ist als Mitglied dieses Kreises noch zu nennen der damals jugendliche Diplomat Auguste van Loo, später langjähriger belgischer Gesandter in Rom. Zu Charles Rogier († 1885), von 1857—1861 belgischer Minister des Inneren und stark an Kekulé's Berufung beteiligt, 1861 Minister des Aeußeren, kam Kekulé in freundschaftliche Beziehungen und verkehrte viel in dessen kunstsinnigem Hause in Brüssel.

Ueberhaupt wurde Kekulé's Stellung in Belgien schnell eine, über sein Amt weit hinausgehende, angesehene und einflußreiche. Seine Ernennung zum Mitglied der Académie des Sciences de Belgique erfolgte am 15. Dezember 1864¹⁾, der Belgische Leopold-Orden wurde ihm am 17. Juli 1866 verliehen und im Jahre 1867 sandte ihn die belgische Regierung als Jury-Mitglied zur Pariser Weltausstellung.

Nur schwer hat Kekulé den frühen Verlust seiner Gattin verwunden. Zwar bot ihm der Verwandten- und Freundeskreis, die vielseitige, wissenschaftliche und Lehrtätigkeit, und vor allem der anfangs überaus zarte Gesundheitszustand seines Söhnchens Stephan, für dessen Aufkommen und Pflege er in der rührendsten Weise besorgt war, einige Ablenkung.

Kekulé schreibt darüber an seinen Freund Stas, der ihm auch bei diesem schweren Schicksalsschlag tröstend zur Seite stand, am Ende eines vom 31. Mai, also wenige Wochen nach dem Tode seiner Frau, datierten Briefes:

Mon enfant se porte aussi bien que possible. Il est petit et faible, mais tout le monde me dit, qu'il se développe bien. Moi je n'y connais rien, je puis constater seulement que jusqu'à présent il n'y a ni dérangement, ni irrégularité, mais je puis vous affirmer en même temps, que je ne suis pas un moment tranquille.

Votre conseil de chercher de la distraction dans le travail est certainement bon, mais il ne peut pas encore me servir.

J'ai fait des efforts, mais sans résultats. — A tantôt. Votre dévoué Aug. Kekulé.

In demselben Brief bat er Stas, mit dem Brüsseler Maler De Winne eine Zeit zu verabreden, in der er ihn sprechen könne, um ihn zu beauftragen, ein Bild seiner verstorbenen Gattin zu malen:

Je désire un portrait médaillon, grandeur naturelle, d'après une photographie agrandie par Ghemard. Il a déjà fait 4 portraits pour la famille Drory, il ne peut donc pas se refuser à faire le cinquième.

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 18, 477, Séance du 15 décembre 1864.

Das wunderschöne Bild hat Kekulé's Sohn Stephan dem A. K.-Z. überwiesen, ebenso die große Photographie, nach der die Abbildung 55 hergestellt ist.

Durch die Pflege seines Söhnchens an Gent gefesselt, konnte sich Kekulé nicht die Erleichterung verschaffen, die einem traurigen Gemüt eine Reise in ferne, durch landschaftliche Reize entzückende Gegenden verspricht. So blieb ihm schließlich doch nur die wissenschaftliche Arbeit als Ablenkung von seinem Kummer und es dauert nicht allzu lang, bis er sich aufrafft und dazu die Kraft findet. Freilich stand ihm sein ungewöhnlich begabter Privatassistent E. d. Linnemann nicht mehr zur Seite. Schon im Juni 1862 hatte ihn Kekulé entlassen, ihn, wie aus vorhandenen Briefen hervorgeht, Liebig, Roscoe, Weltzien und Pebal aufs angelegentlichste empfehlend, er ist später erst in Brünn, dann in Prag Professor der Chemie geworden. Kekulé sah voraus, daß ihm seine Verheiratung in der nächsten Zeit die Laboratoriumsarbeit sehr erschweren würde. Auch lag eine Reihe glänzender Experimental-Untersuchungen hinter ihm, er durfte sich mit gutem Gewissen einige Ruhe gönnen und genoß sein junges Glück.

Daß er trotzdem die neu erscheinenden chemischen Abhandlungen mit aufmerksamem, kritischem Auge verfolgte, zeigte eine vom 14. Februar 1863 datierte Mitteilung¹⁾

„Zwei Berichtigungen zu Kolbe's Abhandlung²⁾:

„Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure,
des Paramids u. s. w.“

Das Heft der Annalen, in dem Kolbe's Abhandlung stand, war am 11. Februar erschienen.

Kekulé wies seinem Gegner, der mit solcher Nichtachtung über die theoretischen Ansichten anderer aburteilte, zwei grobe Irrtümer nach. Kolbe³⁾ gab den einen Irrtum, die falsche Formel für das Oxamid, ärgerlich zu. Den anderen Irrtum, eine von Kolbe für unrichtig gehaltene Analyse Wöhler's, will er nicht zugeben. Aber Kopp⁴⁾, der damalige Redakteur der Annalen, weist nach, daß Kekulé mit seiner Auffassung und Wöhler mit seiner Analyse Recht haben.

¹⁾ A. 125, 375—376 (11. März 1863); Band II, 348.

²⁾ A. 125, 201—206 (11. Febr. 1863). ³⁾ A. 126, 125—126 (20. Dez. 1863).

⁴⁾ A. 126, 125, Anm. (20. Dez. 1863).

In einem leider nicht mehr erhaltenen Briefe vom 23. Dezember 1863 kann Kekulé seinem Lehrer Liebig die ersten Ergebnisse der Fortsetzung seiner „Untersuchungen über organische Säuren“ mitteilen. Liebigs Antwort ist erhalten, sie zeigt, wie nahe ihm jetzt Kekulé stand und wie hoch er ihn schätzte. Aus dem Brief geht zugleich hervor, daß damals zwei Lehrstühle der Chemie in Preußen frei waren, der in Berlin und dann der in Bonn, den Kekulé vier Jahre später einnehmen sollte. Liebig schreibt:

München, 28. Dec. 1863

Mein theurer Freund,

Ich danke Ihnen herzlich für Ihren freundlichen Brief vom 23. Dec. und die höchst interessanten Mittheilungen über Ihre neuesten Arbeiten. Die Entdeckungen, welche die heutige organische Chemie macht, sind wahrhaft wunderbar und sie verwirklichen, was wir, Wöhler und ich, häufig als Träume miteinander besprachen.

Es ist jetzt ein Jahr, daß wir unsere Tochter Agnes verloren, und die Kummer- und Angstvollen Weihnachtstage, die wir damals erlebten, erinnern mich an den schweren Verlust, der Sie im Laufe des Jahres betroffen. Wir wußten früher nicht, was es heißt, ein theures Glied der Familie zu verlieren, wir wissen es jetzt und Sie können sich denken, wie tief wir mit Ihnen fühlen. Ich habe in der Arbeit den einzigen und besten Trost gefunden, den uns bei einem solchen Verluste Niemand sonst geben kann.

Von Hofmann habe ich Nichts weiter gehört, als daß man ihn zu veranlassen suchte, nach Berlin, an Mitscherlichs Stelle, anstatt nach Bonn zu gehen; ich billige durchaus nicht, weder die Annahme des Rufes nach Bonn, noch den nach Berlin; er weiß und fühlt nicht, was er aufgibt, und er giebt sich den größten Täuschungen hin, wenn er glaubt, es gebe eine Stellung in Deutschland, welche unabhängiger, reicher an Wirksamkeit und angenehmer ist, als die, welche (er) verläßt. Durch ihn ist nach England erst der ächte wissenschaftliche Geist gekommen, der dort seine Heimath nicht hatte, und wenn er England verläßt, so verfällt das alles wieder, was er geschaffen hat. Es ist in wissenschaftlicher Beziehung eine schauerliche Wirthschaft in England; seit sechzehn Jahren bin ich mit einem Dünger-Fabrikanten Lawes in Streit über die Principien der Pflanzenernährung, der von den ersten Anfangsgründen der Chemie nichts weiß, und in seiner neusten Schrift gegen mich beweist er den englischen Dilettanten, daß ich Kohlensäure, Ammoniak und Wasser für organische Materien und für organische Dünger angesehen habe. Es ist kaum glaublich und doch wirklich!

Bei dem Wechsel der chemischen Lehrstellen wird, wie ich hoffe, sicherlich eine frei, die Ihnen zusagt; ich kann mir recht wohl denken, daß Ihnen wieder wohl werden wird, wenn Sie wieder in Deutschland sind und soviel an mir liegt, werde ich nichts versäumen. Weder von Kolbe noch von Staedeler habe ich für Berlin etwas gehört. Bunsen hat abgelehnt.

Grüßen Sie meinen Neffen ¹⁾ von mir und seiner Tante herzlich.

Aufrichtigst ganz der Ihrige J. v. Liebig.

¹⁾ Gemeint ist Dr. Wilhelm Moldenhauer. Liebigs Gattin

Untersuchungen über organische Säuren.

Die zweite Hälfte von Kekulé's Untersuchungen über organische Säuren erschien in drei Abhandlungen, gegliedert in fünf Abschnitte im Laufe des Jahres 1864.

Die Abschnitte VIII und IX bilden eine Abhandlung ¹⁾).

VIII. *Nebenprodukte der Einwirkung von Brom auf Bernsteinsäure.*

Durch sorgfältige, fraktionierte Krystallisation fand Kekulé in den Mutterlaugen der gewöhnlichen Bibrombernsteinsäure aus Bernsteinsäure, Brom und Wasser drei bromhaltige Säuren: Die Bibrommaleinsäure, deren Silbersalz beim Erhitzen oder beim Schlag mit derselben Heftigkeit wie Knallsilber unter Zerfall in Bromsilber und Kohlenoxyd detoniert, und zwei isomere Säuren, die er vorläufig als Metabrom- und als Parabrommaleinsäure bezeichnet. So ähnlich die

Metabrommaleinsäure, Schmp. 127°,

der Brommaleinsäure, Schmp. 125—126°, aus bibrombernsteinsaurem Baryum durch Kochen mit Wasser erhalten, und die

Parabrommaleinsäure, Schmp. 172°,

der Isobrommaleinsäure, Schmp. 160° war, so schien es doch Kekulé nötig, auf diesem an unerwarteten Isomerien so reichen Gebiete vorsichtig zu sein und einstweilen die Identität dahingestellt sein zu lassen, die später von Fittig und Camille Petri ²⁾ nachgewiesen worden ist.

IX. *Einwirkung von Bromwasserstoff auf mehratomige Säuren.* ³⁾

Unter mehratomigen Säuren versteht Kekulé Oxysäuren oder Alkoholcarbonsäuren. In der Einleitung wahrt Kekulé seine Priorität in Bezug auf die Erkenntnis der Natur der Glycolsäure und der Milchsäure, sowie in Bezug auf die „Verbindungsweise der die Molecüle zusammensetzenden Atome“. „Vor einigen Jahren habe ich“, beginnt Kekulé den Abschnitt, „die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die Thatsache gelenkt, daß in der Glycolsäure und der mit ihr homologen Milchsäure die zwei typischen Wasserstoffatome nicht völlig gleichwerthig sind, insofern das eine leicht durch Metalle vertretbar ist, das andere dagegen

war eine geb. Moldenhauer; vgl. Justus von Liebig von Jacob Volhard, Bd, I, 103.

¹⁾ A. 130, 1—31 (27. 4. 1864); Band II, 298. ²⁾ A. 195, 56 (1879).

³⁾ Band II, 306.

nicht¹⁾. Diese Ansicht ist seitdem von allen Chemikern, welche über diesen Gegenstand gearbeitet oder geschrieben haben, angenommen worden, und wenn sie häufig als von Wurtz²⁾ herrührend hingestellt wird, so thut dieß der Ansicht selbst keinen Abtrag; ebensowenig wie sie dadurch eine wesentliche Veränderung erfährt, daß andere Chemiker dieselben Ideen in anderer Weise durch rationelle Formeln darstellen, als ich selbst es gethan hatte; und ebensowenig wie die Ansichten, die ich im Allgemeinen über die Verbindungsweise der die Molecüle zusammensetzenden Atome ausgesprochen habe, dadurch wesentlich geändert werden, daß man von „chemischer Structur“³⁾ oder von „topographischer Lagerung der Aequivalente“⁴⁾ spricht.

In dieser kurzen Art fertigt Kekulé die Ansprüche von Butlerow und Erlenmeyer sen. ab und fährt dann fort:

„In der Milchsäure und der Glycolsäure sind also zwei Atome typischen, d. h. nur durch Vermittlung des Sauerstoffs mit dem Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffs vorhanden. Das eine derselben zeigt, veranlaßt

¹⁾ „Vgl. Verhandlungen des naturh.-medic. Vereins zu Heidelberg, 8. Februar 1858; Chem. Centralbl. 1858, 292 und diese Annalen **105**, 286“ (27. 3. 1858).

²⁾ „Alle Abhandlungen von Wurtz,“ merkt Kekulé an, „in welchen derselbe eine Ansicht über die Formel und die Basicität der Milchsäure ausspricht, sind neuer als die eben citirte Mittheilung (vgl. bes. Compt. rend. **46**, 1228 (21. 6. 1858): Ann. chim. phys. **55**, 466 (1859); **59**, 161 (1860). Die Bemerkungen von Wurtz „über die Basicität der Säuren“ (Ann. chim. phys. **56**, 342 (1859), sind zudem später veröffentlicht als die erste Lieferung meines Lehrbuchs. Sie enthalten überdieß kaum etwas mehr als meine erste Mittheilung über diesen Gegenstand; sie constatiren nur eine Thatsache, ohne für dieselbe eine Erklärung zu versuchen. In einer späteren Abhandlung (Ann. chim. phys. **67**, 105, 1863) giebt dann Wurtz dieselbe Erklärung, die von mir schon in der ersten Lieferung meines Lehrbuchs (Mai 1859) mitgetheilt worden war (vgl. bes. S. 130, 131 u. 174).“

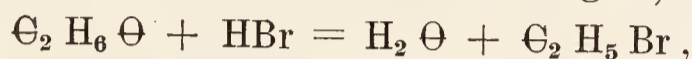
³⁾ In seinen Betrachtungen „Ueber A. S. Couper's neue chemische Theorie“ gebraucht Butlerow mehrfach die Ausdrücke Molecularstructur und Structur. Er sagt: „Obgleich die typischen Formeln der doppelten Zersetzung nicht die innere Constitution der Körper auszudrücken vermögen, so ist damit doch nicht gesagt, daß diese Constitution niemals bekannt werden könne, und ich glaube, Gerhardt selbst, indem er die Bezeichnung der Molecularstructur mit den jetzigen chemischen Formeln für unmöglich erklärte, dachte nicht, daß die Erkennung dieser Structur für immer unmöglich sei.“ Vgl. A. **110**, 54 (16. 4. 1859).

Auf der Naturforscher-Versammlung in Speyer im Sept. 1861 hatte Butlerow, wie ich früher S. 221 erwähnte, den glücklich gewählten Ausdruck „chemische Structur“ in die Wissenschaft eingeführt.

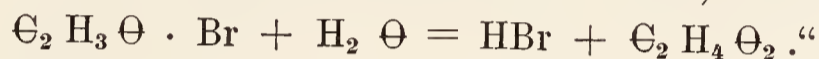
⁴⁾ Z. f. Ch. **5**, 221 (1862): **6**, 504 Anm. ¹⁾ (1863); Erlenmeyer sen. **7**, 10, Anm. ²⁾ (1864).

durch den im Radical befindlichen, d. h. vollständig an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoff, genau das Verhalten wie der typische Wasserstoff der Essigsäure, das andere dagegen verhält sich wie der typische Wasserstoff der Alkohole.“

Um diese Ansicht noch besser experimentell zu begründen, untersucht Kekulé das Verhalten dieser Säuren gegen Bromwasserstoffsäure. „Man weiß, daß einer der am meisten charakteristischen Unterschiede der Alkohole und der Säuren darin besteht, daß die Alkohole bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure und Bromwasserstoffsäure, unter Austritt von Wasser, Chloride oder Bromide erzeugen, z. B.:



während bei den Säuren dieselbe Reaction genau in umgekehrtem Sinn verläuft, so nämlich, daß Chlorid und Bromid durch Wasser zersetzt werden, indem die zugehörige Säure gebildet wird, z. B.:



In der Tat gelingt es ihm auf diesem Wege:

Glycolsäure in Bromessigsäure
Milchsäure in Brompropionsäure
Aepfelsäure in Brombernsteinsäure

überzuführen. Dagegen erhielt er aus Weinsäure mit Bromwasserstoffsäure statt der erwarteten Dibrombernsteinsäure die Monobrombernsteinsäure. Ehe er die Behandlung der Säuren mit Bromwasserstoff beschreibt, gibt Kekulé eine Anleitung zur

Darstellung der Bromwasserstoffsäure

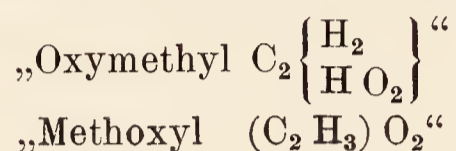
aus Phosphorbromür und Wasser. Zunächst löste er Phosphor und Brom in Schwefelkohlenstoff läßt die Bromlösung langsam in die Phosphorlösung einfließen und destilliert das Reaktionsprodukt. Er beschreibt dann den Apparat, in dem er das Phosphorbromür mit Wasser zersetzt. Um das Zurücksteigen zu verhindern, verwendet Kekulé in Stopfbüchsen verschiebbare Pipetten oder auch „eine weitbauchige Retorte, deren Hals geradezu in einen Tubulus einer Woulfe'schen Flasche eingesteckt wird“. (Die Apparate sind durch eine Tafel veranschaulicht.)¹⁾

Kekulé beschreibt dann die Einwirkung von Bromwasserstoff auf Milchsäure, die Reduktion der Brompropionsäure zu Propionsäure mit Natriumamalgam, ihre Umwandlung mit Zinkoxyd in milchsaures Zink,

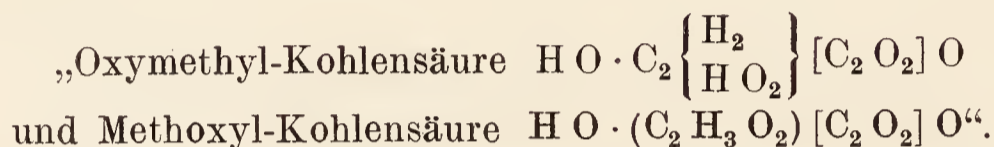
¹⁾ Band II, 309, Anm. 1), 321.

ihre Ueberführung in Alanin mit alkoholischem Ammoniak. Ebenso verfährt er mit der aus Glycolsäure dargestellten Bromessigsäure.

Kekulé hält es für unwahrscheinlich, daß die auf verschiedenen Wegen dargestellten Glycolsäuren verschieden seien, wie dies *Drechsel*¹⁾, ein Schüler *Kolbes*, von der Glycolsäure aus Alkohol mit Salpetersäure und der aus Chloressigsäure bereiteten anzunehmen geneigt war. *Kolbe*²⁾ versuchte die Verschiedenheit zweier isomerer Glycolsäuren „symbolisch“ durch folgende Formeln auszudrücken, indem er in seine Formel der Essigsäure die beiden Reste:



einfügt:



Die zweite Formel kommt dem sauren Methylester der Kohlensäure zu.

Kekulé will aber „die *Möglichkeit*“ der Existenz isomerer Glycolsäuren durchaus nicht in Abrede stellen, und wenn die Tatsache einmal festgestellt ist, so wird es zur Aufgabe der Wissenschaft, für sie eine Erklärung zu suchen, womöglich auf dem Wege des Experiments, wie es *J. Wislicenus* mit so schönem Erfolg für die Milchsäure getan hat.

Kekulé stellt fest, „daß die aus optisch wirksamer Aepfelsäure dargestellte Monobrombernsteinsäure und die aus ihr regenerierte Aepfelsäure optisch unwirksam sind“. Darüber war Kekulé sehr enttäuscht. Denn er hatte gehofft, in der Monobrombernsteinsäure aus optisch wirksamer Aepfelsäure das Drehungsvermögen wiederzufinden und die „Erwartung, daß die aus ihr regenerierte Aepfelsäure mit der ursprünglich angewandten Säure identisch, also optisch wirksam sein werde“. „Ich hatte mich sogar der Hoffnung hingegeben, aus ihr die optisch wirksame Modification der Bernsteinsäure zu erhalten, deren Existenz *Pasteur* vor einiger Zeit für wahrscheinlich erklärt hat.“

Eine Einsicht in diese Verhältnisse gewährte erst 1874 die Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms von *van't Hoff* und von *Le Bel*.

Aus der Brombernsteinsäure erhält Kekulé mit Ammoniak „amidartige Verbindungen, von welchen eine mit Asparaginsäure identisch zu sein scheint“. Auf diese Reaktion wollte Kekulé zurückkommen.

¹⁾ A. 127, 150 (6. 8. 1863).

²⁾ A. 127, 160 (6. 8. 1863).

Den Schluß seiner Abhandlung bildet der Ausbau seiner früheren Klassifikation der Fettkörper. Er ordnet die Alkohole und die daran sich ableitenden Säuren in Oxydationsreihen.

$\text{C}_3 \text{H}_8$		
Propylwasserstoff		
$\text{C}_3 \text{H}_8 \Theta$	$\text{C}_3 \text{H}_6 \Theta_2$	
Propylalkohol	Propionsäure	
$\text{C}_3 \text{H}_8 \Theta_2$	$\text{C}_3 \text{H}_6 \Theta_3$	$\text{C}_4 \text{H}_6 \Theta_4$
Propylglycol	Milchsäure	Bernsteinsäure
$\text{C}_3 \text{H}_8 \Theta_3$	$\text{C}_3 \text{H}_6 \Theta_4$	$\text{C}_4 \text{H}_6 \Theta_5$; u. s. w.
Glycerin	Glycerinsäure	Aepfelsäure

Um durch typische Formeln bis zu einem gewissen Grad das Verhalten dieser Körper auszudrücken, stellt er den alkoholischen Wasserstoff über das Radikal, den durch Metalle ersetzbaren unter das Radikal:

$\text{C}_3 \text{H}_7 \cdot \text{H}$		
Propylwasserstoff		
$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_3 \text{H}_7 \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	
Propylalkohol	Propionsäure	
$\left. \begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \text{C}_3 \text{H}_6 \end{array} \right\} \Theta_2$	$\left. \begin{array}{c} \text{H} \\ \text{C}_3 \text{H}_4 \Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4 \text{H}_4 \Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Propylglycol	Milchsäure	Bernsteinsäure

Weitere Beispiele sind entsprechende Formeln für Glycerin, Glycerinsäure, Aepfelsäure, Propylamin, Alanin, Asparaginsäure.

Neben die typischen Formeln der Oxy- und der Aminsäuren stellt er Formeln, bei denen er den Wasserrest $\text{H}\Theta$ und den Ammoniakrest $\text{H}_2 \text{N}$ substituierend in andere Radikale einführt.

$\left. \begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_5 \Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_6 \text{H}_4 \Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Propionsäure	Bernsteinsäure
$\left. \begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_4 (\text{H} \Theta) \Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4 \text{H}_3 (\text{H} \Theta) \Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Oxypropionsäure (Milchsäure)	Oxybernsteinsäure (Aepfelsäure)
$\left. \begin{array}{c} \text{C}_3 \text{H}_4 (\text{H}_2 \text{N}) \Theta \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$	$\left. \begin{array}{c} \text{C}_4 \text{H}_3 (\text{H}_2 \text{N}) \Theta_2 \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \Theta_2$
Amidopropionsäure (Alanin)	Amidobernsteinsäure (Asparaginsäure).

Auf diesem Weg wird man dazu geführt, das Propylglycol als Oxypropylalkohol, das Glycerin als Dioxypropylalkohol aufzufassen. „Bei vollständig consequenter Durchführung desselben Principis muß sogar der Propylalkohol selbst als Oxypropylwasserstoff angesehen werden und das Propylglycol und Glycerin werden zu Dioxy- und Trioxypropylwasserstoff“:

Propylwasserstoff	$C_3 H_8$
Oxypropylwasserstoff (Propylalkohol)	$C_3 H_7 (H\Theta)$
Dioxypropylwasserstoff (Propylglycol)	$C_3 H_6 (H\Theta)_2$
Trioxypropylwasserstoff (Glycerin).	$C_3 H_5 (H\Theta)_3$

Dasselbe gilt für die Amidverbindungen. Man wird das Propylamin als Amidopropylwasserstoff ansehen.

Amidopropylwasserstoff (Propylamin).	$C_3 H_7 (H_2 N)$
---	-------------------

An diese Darlegungen knüpft Kekulé folgende Bemerkungen: „Ob man beim Schreiben der chemischen Formeln sich des einen oder des anderen Principis bedienen will, ob man typische oder Substitutionsformeln schreiben will, dieß ist Sache des Geschmacks und der Uebereinkunft, dabei aber auch der Zweckmäßigkeit; abwechselnd aber bald das eine, bald das andere Princip in Anwendung zu bringen, wo es sich um thatsächlich analoge Fälle handelt, ist nach den Grundsätzen der Logik unzulässig. Eine Behandlung der Chemie nach solchen wechselnden Principien läßt sich einem geographischen Atlas vergleichen, in welchem alle Blätter richtig, aber nach verschiedenem Maßstab und verschiedenen Projectionen gezeichnet sind, so daß sie, nebeneinander gelegt, kein zusammenhängendes Ganze bilden.“

„Ich wiederhole, was ich früher gelegentlich der Sulfosäuren sagte¹⁾: „In welcher Weise man thatsächliche Analogieen in Formeln ausdrückt, ist schließlich von wenig Bedeutung; nöthig aber ist es, daß man nicht da Gegensätze zu sehen vermeint, wo Analogieen stattfinden, und deßhalb halte ich es für unzulässig, für einzelne Körpergruppen ausschließlich die eine, für andere ausschließlich die andere Schreibweise²⁾ zu gebrauchen und so offenbare Analogieen in verschiedener Weise auszudrücken.“ Welchen Wert Kekulé auf diese Ausführung legte, die wir in

¹⁾ A. 104, 149 (1857); Band II, 96.

²⁾ A. 104, 150 heißt es „Darstellungsweise“ statt „Schreibweise“, vgl. Bd. II, 96.

einem früheren Abschnitt¹⁾ schon einmal gebracht haben, geht daraus hervor, daß er sich nicht damit begnügt, auf sie hinzuweisen, sondern sie noch einmal wörtlich wiedergibt.

Die fünfte Abhandlung:

„*Untersuchungen über organische Säuren*“

enthält:

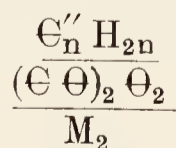
X. *Elektrolyse zweibasischer Säuren*²⁾.

Kekulé unternahm diese Versuche, um zu ermitteln, ob der elektrolytische Wasserstoff ebenso auf ungesättigte Carbonsäuren wirkt, wie der durch Natriumamalgam und Wasser oder der durch Zink aus alkalischer Lösung entwickelte Wasserstoff. Dann aber reizten ihn diese Versuche besonders, „weil einige der von anderen Chemikern veröffentlichten Beobachtungen“ mit den theoretischen Ansichten, die er sich über die Zersetzung organischer Säuren durch den Strom gebildet hatte, im Widerspruch standen.

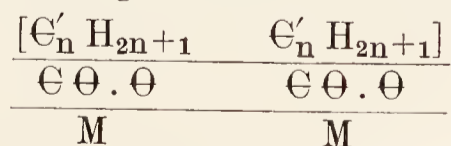
Bekanntlich war H. Kolbe³⁾ der erste, der Untersuchungen über die Elektrolyse organischer Verbindungen und zwar über die Zerlegung von valeriansaurem und essigsäurem Kalium ausgeführt hatte. Das letztere Salz gab ihm das Dimethyl. 11 Jahre später kam H. Kolbe auf diese Arbeit zurück und elektrolisierte bernsteinsaures Natrium und milchsäures Kalium. Er gab an, aus dem bernsteinsauren Salz neben Kohlensäure ein brennbares Gas erhalten zu haben „welches sich durch die eudiometrische Analyse und seine sonstigen Eigenschaften als reines *Methyloxyd* erwies.“

Kekulé hatte sich über die Zerlegung von carbonsauren Alkalisalzen durch den elektrischen Strom folgende Ansicht gebildet: Der Rest der organischen Säure scheidet sich an der Kathode — Kekulé nennt sie die „*Oxode*“ — ab, dort in Kohlendioxyd und Kohlenwasserstoff zerfallend, wenn die „Basicität so groß ist als die Atomigkeit“, während das Metall beziehungsweise der Wasserstoff an der Anode oder, wie Kekulé sagt, an der „*Hydrode*“ auftreten. Er stellt das schematisch in folgender Weise dar:

zweiatomig-zweibasische Säuren



einatomig-einbasische Säuren



¹⁾ Vgl. S. 110.

²⁾ A. 131, 79—88 (15. 7. 1864); Band II, 322.

³⁾ A. 69, 257 (7. 4. 1849).

Danach erwartete Kekulé, daß bei der Elektrolyse der Bernsteinsäure: *Aethylen* auftreten würde, und nicht, wie *K o l b e* angab: Methyläther. Der Versuch bestätigte Kekulés Auffassung und Kekulé setzt auseinander, daß man durch eine Gasanalyse zwischen Aethylen und Methylester nicht entscheiden könne: „Beide verbrauchen gleichviel Sauerstoff und geben gleich viel Kohlensäure.“

Bei der Elektrolyse konzentrierter Lösungen von fumarsaurem und von maleïnsaurem Natrium stellte Kekulé, entsprechend seiner allgemeinen Auffassung, das Auftreten von Acetylen fest. „Die am — Pol gebildete Bernsteinsäure stimmt in Aussehen, Löslichkeit und Schmelzpunkt mit der gewöhnlichen Bernsteinsäure überein.“

Ausdehnung und Verallgemeinerung dieser Versuche hat Kekulé zwar in Angriff genommen und die Weiterführung in Aussicht gestellt, allein er ist auf dieses Thema nicht mehr zurückgekommen. Kekulés theoretische Auffassung des Verlaufes der elektrolytischen Zerlegung von Carbonsäuren wurde für die Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure von *Georg Aarland*¹⁾ in *Kolbes* Laboratorium bestätigt und durch die glänzende elektrolytische Synthese zweibasischer Säuren von *Alex. Crum Brown* und *James Walker*²⁾.

Die letzte Abhandlung von Kekulés

„Untersuchungen über organische Säuren“

umfaßt die Abschnitte XI und XII³⁾.

XI. *Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsprodukte.*

Kekulé vergleicht zunächst das Verhalten von Chlor und Jod zu Wasserstoff miteinander. Während sich Chlor und Wasserstoff so leicht zu Salzsäure verbinden, zerfällt dagegen die Jodwasserstoffsäure leicht in Jod und Wasserstoff. „Man könnte sagen, beide Elemente besäßen bei derartigen Reactionen zwar analoge Eigenschaften, aber diese seien von umgekehrtem Zeichen.“

Auf Grund dieser Betrachtung hielt es Kekulé für wahrscheinlich, daß Jodsubstitutionsprodukte von Jodwasserstoff „durch Rückwärts-substitution“ in „normale Substanzen“ verwandelt wurden. In der Tat erhielt er aus Jodessigsäure, aus Jodpropionsäure — hergestellt aus

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 6, 256—272 (1873).

²⁾ A. 261, 107—125 (21. Nov. 1890); 274, 41—71 (8. März 1898).

³⁾ A. 131, 221—238 (3. Aug. 1864); Band II, 329.

Glycerinsäure und Jodphosphor —, und aus Jodsalicylsäure beim Erhitzen mit konzentrierter wässriger Jodwasserstoffsäure: Glycolsäure, Propionsäure und Salicylsäure.

Wiederum trifft Kekulé auf demselben Arbeitsgebiet mit Kolbe zusammen, der im Verein mit Lautemann¹⁾ durch Einwirkung von Jod auf eine wässrige Lösung von „baryum-salicylsaurem Baryt“ Jodsalicylsäuren erhalten hatte. Lautemann²⁾ setzte die Versuche fort, er erhitzte Salicylsäure mit Jod, behandelte die braune geschmolzene Masse mit verdünnter Alkalilauge, fällte die alkalische Lösung mit Salzsäure und trennte die unveränderte Salicylsäure von den entstandenen Jodsalicylsäuren. Oder er erhitzte eine alkoholische Lösung von Salicylsäure mit Jod und behandelte sie mit Alkalicarbonat.

Nach Kekulé's Ansicht waren die so bereiteten Jodsalicylsäuren nicht durch eine unmittelbare Substitution von Wasserstoff durch freies Jod entstanden. Denn weder beim Schmelzen von Salicylsäure und Jod, noch beim Kochen von Salicylsäure mit Jod und Alkohol findet eine Einwirkung statt, sondern erst wenn man Aetznatron oder kohlen-saures Natron zufügt, werden durch die Einwirkung von Jod auf die alkalische Lösung Jodsalicylsäuren gebildet. Die Anwesenheit des Alkalis verhindert die Bildung von Jodwasserstoffsäure und entfernt die Ursache, welche die substituierende Wirkung des Jods unmöglich macht.

Aus diesen Ueberlegungen und Beobachtungen entstand Kekulé's Methode zur Darstellung von Jodsubstitutionsprodukten besonders aromatischer Substanzen durch Einwirkung von Jod und Jodsäure: „Der Wasserstoff der Salicylsäure tritt nicht an Jod, um Jodwasserstoff zu erzeugen, er wird vielmehr von dem Sauerstoff der Jodsäure weggenommen und bildet Wasser.“ Erhitzt man Salicylsäure mit Jod, Jodsäure und Wasser, so entstehen durch Zerfall der zunächst gebildeten Jodsalicylsäuren Kohlensäure und Jodphenylsäuren.“

XII. *Einwirkung von Jodwasserstoff auf mehratomige Säuren.*³⁾

Gestützt auf die Bildung von bromierten Säuren bei der Einwirkung von Bromwasserstoff auf Alkoholcarbonsäuren und die Rückwärtssubstitution der jodsubstituierten Säuren durch Jodwasserstoff, gibt Kekulé für die von Lautemann⁴⁾ entdeckte Reduktion der mehratomigen

¹⁾ A. 115, 175, 198 (11. 8. 1868).

²⁾ A. 120, 299 (19. 12. 1861).

³⁾ Band II, 339.

⁴⁾ A. 113, 217 (8. 2. 1860).

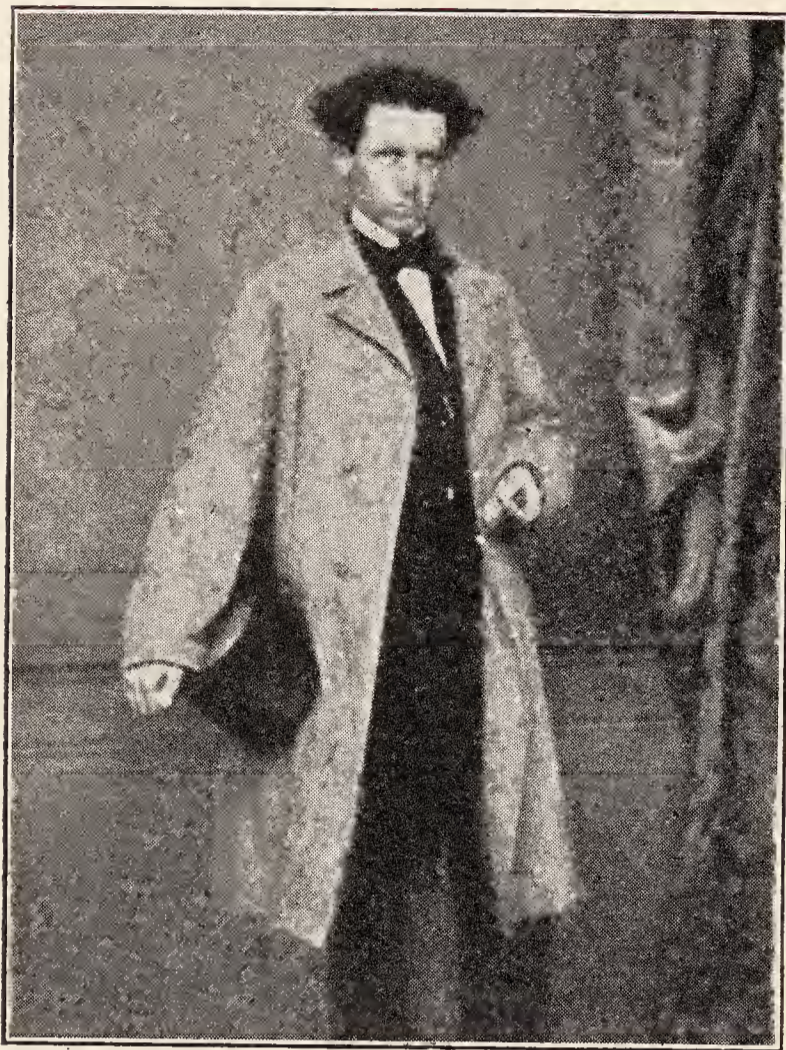


Abb. 57. Wilhelm Moldenhauer.
A. K.-Z.

Säuren durch Jodwasserstoff folgende Erklärung: „Die Reaction erfolgt in zwei Stadien. Im ersten wirkt die Jodwasserstoffsäure ähnlich, wie ich dieß für die Bromwasserstoffsäure gezeigt habe; sie erzeugt also unter Austritt von Wasser eine Aetherart, d. h. ein Jodsubstitutionsproduct der nächst-sauerstoffärmeren Säure. Im zweiten Stadium wird dieses Jodsubstitutionsproduct von Jodwasserstoff durch Rückwärtssubstitution in die normale Substanz übergeführt.“

„Es ist nämlich klar“, sagt Kekulé, „daß bei allen derartigen Reactionen, gleichgültig in welchen Mengenverhältnissen die betreffenden Substanzen an-

gewandt werden, die Zwischenproducte nur dann nachweisbar sind, wenn sie in den Bedingungen des Versuchs von dem angewandten Reagens weniger leicht angegriffen werden, als die ursprüngliche Substanz.“ Da die Reduktion die Bildung eines Jodwasserstoffsäureäthers voraussetzt, so ist sie nur für Substanzen möglich, die alkoholischen Wasserstoff enthalten.

*Ueber die Umwandlungsprodukte der Glycerinsäure*¹⁾.

An diese Untersuchungen Kekulé's schließen sich die Versuche seines Schülers Dr. Wilh. Moldenhauer, der die Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Glycerinsäure prüfte. Je nach Konzentration der Jodwasserstoffsäure entstand ein Gemisch von Milchsäure und Propionsäure oder Jodpropionsäure, die mit Natriumamalgam und Wasser in Propionsäure, mit Silberoxyd und Wasser in Hydracrylsäure überging. Bei der Destillation der Glycerinsäure beobachtete Molden-

¹⁾ A. 131, 323—343 (19. Aug. 1864); vgl. Socoloff: Ueber die Milchsäure aus β -Jodpropionsäure: A. 150, 167 (10. Mai 1869).

hauer die Bildung der Brenztraubensäure und der Brenzweinsäure.

Um unter Kekulé's Leitung zu arbeiten, war auch Hermann Wichelhaus nach Gent gekommen. Die Ergebnisse seiner von Kekulé angeregten Versuche sind in zwei kleinen Abhandlungen beschrieben. *Carballylsäure aus Aconitsäure*, von H. Wichelhaus¹⁾. Den Versuch, Aconitsäure mit Natriumamalgam zu reduzieren, hatte Kekulé bereits ausgeführt (S. 225), aber die dabei entstehende Säure nicht genauer gekennzeichnet. Wichelhaus bewies, daß die so erhaltene Carballylsäure identisch ist mit der Säure, die Maxwell

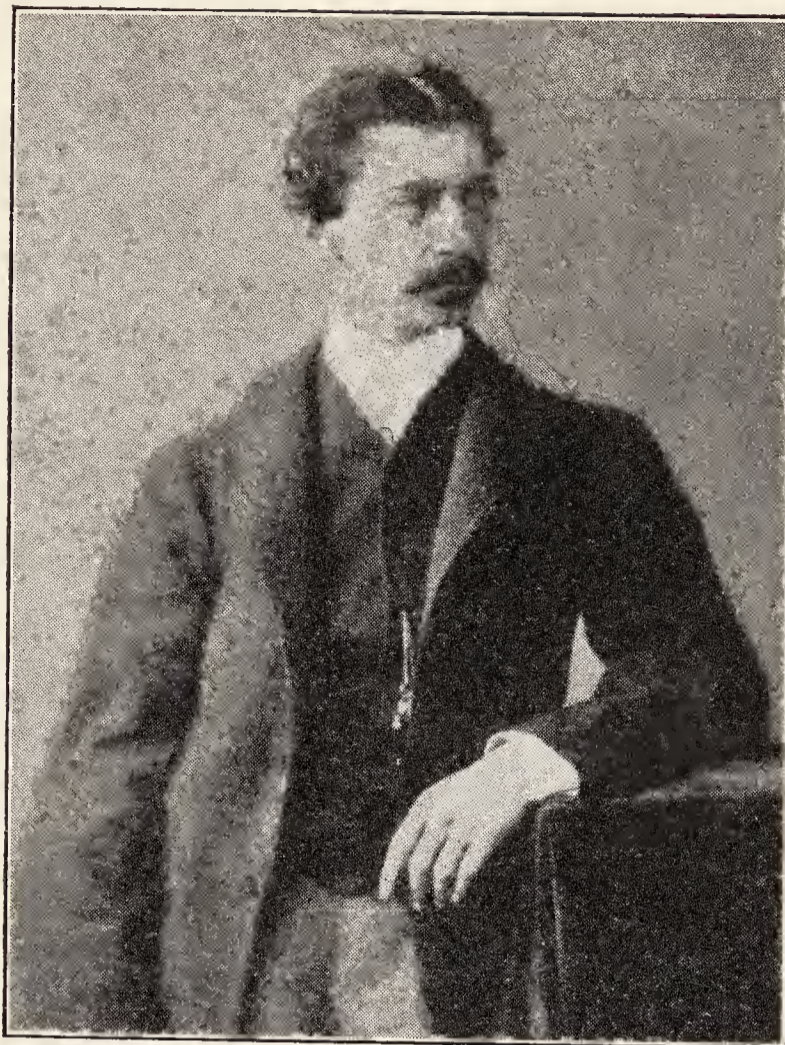


Abb. 58. Hermann Wichelhaus.
A. K.-Z.

Simpson²⁾ auf synthetischem Wege aus Cyanallyl bewirkt hatte.

In einer zweiten Mitteilung berichtet Wichelhaus „*Ueber die Einwirkung von Phosphorsuper-Chlorid auf organische Säuren*“³⁾. Die drei verwendeten Verbindungen: Schleimsäure, Zuckersäure, Glycerinsäure sind Säuren, deren Basizität geringer ist als ihre Atomigkeit. Aus Schleimsäure erhielt Wichelhaus Dichlormuconsäure-chlorid. Zuckersäure gab kein faßbares Reaktionsprodukt. Aus Glycerinsäure entstand das Chlorid einer bei 65° schmelzenden Monochlorpropionsäure.

Ich will hier erwähnen, daß Wichelhaus 1868 den Ausdruck „*Valenz*“⁴⁾ als kürzeres Wort für den von A. W. Hofmann⁵⁾ eingeführten Namen „*Quantivalenz*“ zuerst vorschlug.

Das weitere Studium der Additionsreaktionen der ungesättigten

¹⁾ A. 132, 61 (1864).

²⁾ A. 128, 352 (1863).

³⁾ A. 135, 248 (1865); Rapport de M. Aug. Kekulé: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 20, 13—14; Band II, 809. Abhandlung von Wichelhaus: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 20, 126 (1865).

⁴⁾ A. Suppl. 6, 257 (1868).

⁵⁾ Modern chemistry (London 1865), S. 169.

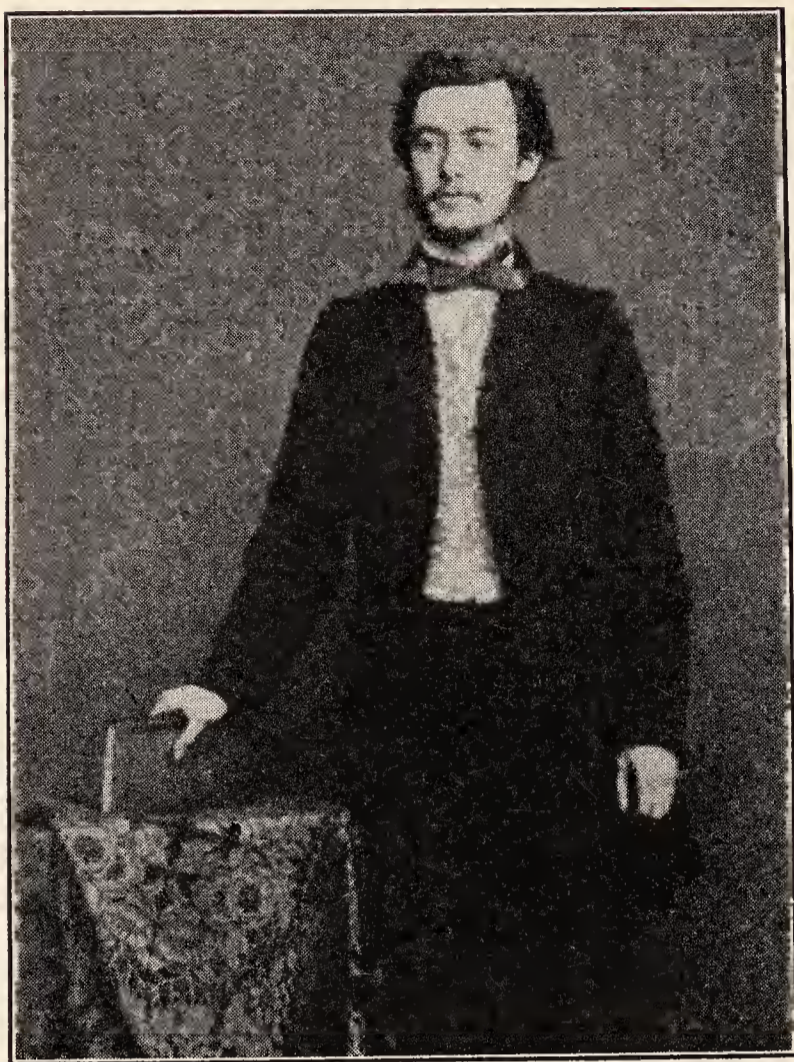


Abb. 59. Théodore Swarts.
A. K.-Z.

Dicarbonensäuren überließ Kekulé seinem Schüler und damaligen Assistenten Théodore Swarts, der gleichzeitig „Répétiteur de chimie“ war, bald darauf Professor an der Militärschule und später Kekulés Nachfolger auf dem Lehrstuhl der Chemie in Gent wurde. Wie Kekulés Arbeiten, so lange er in Gent war, fast alle zunächst in den Bulletins de l'Académie Royale de Belgique erschienen, so auch die Abhandlungen seiner dortigen Schüler. Ueber jede eingereichte Abhandlung hatte stets ein Akademiemitglied zu berichten und sie zur Aufnahme zu empfehlen. Ueber chemische Arbeiten erstattete zu jener

Zeit gewöhnlich Stas den Bericht, bis Kekulé am 15. Dezember 1864, auf Veranlassung von Stas zum „Associé de la classe des sciences“ der Brüsseler Akademie erwählt¹⁾, von da an die Berichte über die Arbeiten seiner Schüler bis zu seinem Weggang von Gent übernahm. In dem Bericht über die dritte Arbeit von Th. Swarts führte Kekulé im Jahre 1867 seine Ansichten über die Isomerie der Ita-, Citra- und Mesaconsäure genauer aus unter Verwendung der „Lücken“-Annahme. Obgleich eine Reihe von Abhandlungen Kekulés vor dieser Annahme liegen, so habe ich es für geeignet erachtet, die drei Abhandlungen von Th. Swarts über Additionsreaktionen an dieser Stelle einzuschieben. Seine erste auf diesem Gebiete veröffentlichte Abhandlung ist eine vorläufige Mitteilung,

„Ueber einige Abkömmlinge der Brenzweinsäure²⁾“

überschrieben. Th. Swarts hatte gefunden, daß sich die Itaconsäure

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 18, 477 (1864).

²⁾ Sur quelques dérivés de l'acide pyrotartrique par M. le Dr. Théodore

auch mit den Halogenwasserstoffsäuren verbindet und die Itachlor-, Itabrom- und Itajodbrenzweinsäure dargestellt. Neben der Itajodbrenzweinsäure entstand durch Reduktion Brenzweinsäure, eine Wirkung der Jodwasserstoffsäure, die Kekulé schon vorher¹⁾ bei anderen jodsubstituierten Säuren festgestellt hatte. Durch Zersetzung der Itachlorbrenzweinsäure mit Silberoxyd erhielt Th. Swarts eine neue Säure, die er als homologe Aepfelsäure ansah. Mit Chlor verbindet sich die Itaconsäure zu Itadichlorbrenzweinsäure.

Ein Jahr später veröffentlichte Th. Swarts eine ausführlichere Abhandlung über denselben Gegenstand unter dem Titel

*„Ueber Additionsabkömmlinge der Itaconsäure
und ihrer Isomeren, erster Teil²⁾“*,

in der er das analytische Beweismaterial für die Addition der Halogenwasserstoffsäuren an Itaconsäure mitteilt. Dann beschreibt er die Zersetzungen der Itachlorbrenzweinsäure, die beim Erhitzen ein Anhydrid liefert, durch Wasser und Basen in Itamalsäure, durch Ammoniak in Mesaconsäure²⁾ und mit Silberoxyd in eine einbasische der Itaconsäure isomere Säure übergeführt wird. Er gibt ferner an, daß sich auch die beiden isomeren Säuren mit Chlorwasserstoff zu Citra- und Mesachlorbrenzweinsäure⁴⁾ verbinden, die beide mit Basen Crotonsäure liefern⁵⁾.

Den Schluß dieser Untersuchungen von Th. Swarts bildet die Abhandlung

*„Ueber Additionsabkömmlinge der Itaconsäure
und ihrer Isomeren, zweiter Teil⁶⁾“*,

in der sich Th. Swarts hauptsächlich mit der Itamalsäure und der

Swarts, répétiteur à l'université de Gand: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 18, 324—330. Rapport de M. Stas, p. 313. Séance du 5 novembre 1864. Vgl. Z. f. Ch. N. F. 1, 52—56 (1865).

¹⁾ A. 131, 221 (3. 8. 1864); vgl. S. 246.

²⁾ Sur les dérivés par addition de l'acide itaconique et de ses isomères, par Théodore Swarts, professeur à l'École militaire: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 21, 538—552 (1866). Rapport de M. Kekulé 527—530; Band II, 812. Z. f. Ch. N. F. 2, 721.

³⁾ Irrtum: vgl. Arthur Michael: J. pr. Ch. [2] 45, 60, Anm. (1892).

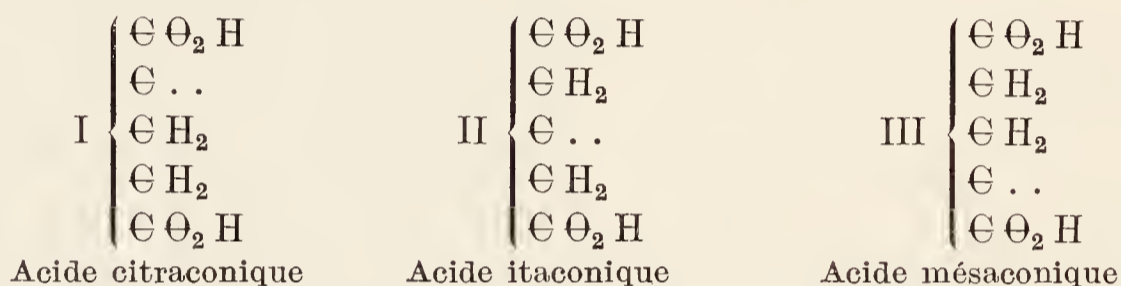
⁴⁾ Citra- und Mesaconsäure liefern dieselbe Monochlorbrenzweinsäure.

⁵⁾ Streng bewiesen von R. Fittig: A. 188, 42—52 (1877).

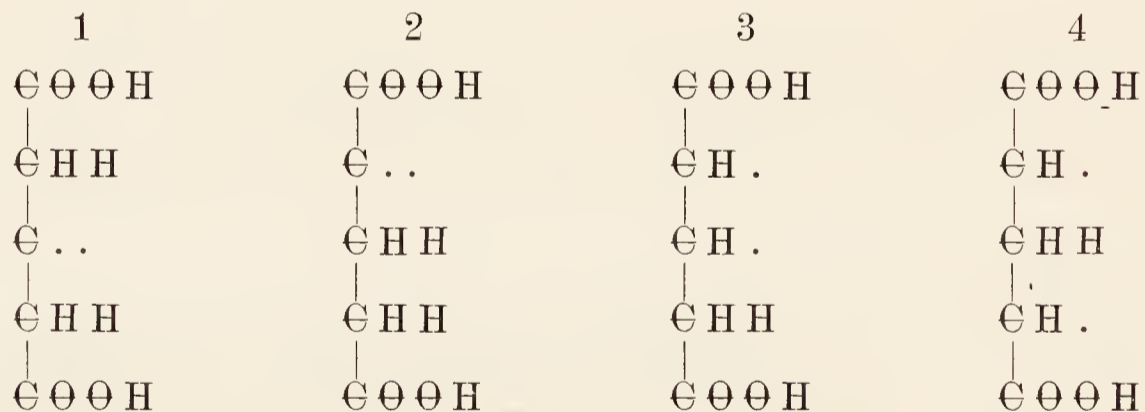
⁶⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 25—37 (1867). Sur les dérivés par addition de l'acide itaconique et de ses isomères, par M. Théodore Swarts, professeur à l'École militaire. Deuxième partie. Rapport de M. Kekulé, Ibid. 8—14; Band II, 827.

von ihm aus Itachlorbrenzweinsäure erhaltenen neuen, mit der Itaconsäure isomeren, einbasischen, von ihm Paraconsäure genannten Verbindung beschäftigt. Ganz richtig sagt damals Swarts von der Paraconsäure: „Elle est à l'acide itamalique dans le même rapport que l'acide térébique à l'acide diatérébique“, wobei er auf Kekulé's Lehrbuch¹⁾ verweist.

Th. Swarts sucht die Isomerie der Ita-, Citra- und Mесаconsäure durch Strukturformeln zu erklären, in denen er nach dem früher von Kekulé gemachten Vorschlag „Lücken“ annimmt, d. h. Kohlenstoffatome, die zwei ungesättigte Affinitäten haben. Allerdings begegnet es ihm dabei, daß er der Citraconsäure und der Mесаconsäure dasselbe Formelbild zuschreibt:

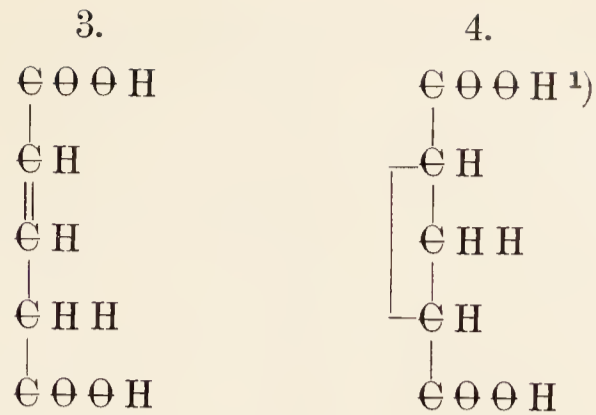


In seinem Bericht knüpft Kekulé an seine früheren Betrachtungen über die Ursache der Isomerie dieser Säuren an und schlägt in seinem und Swarts Namen folgende Formeln für die möglichen isomeren ungesättigten Dicarbonsäuren $\text{C}_5\text{H}_6\text{O}_4$ bei normaler Kette vor:

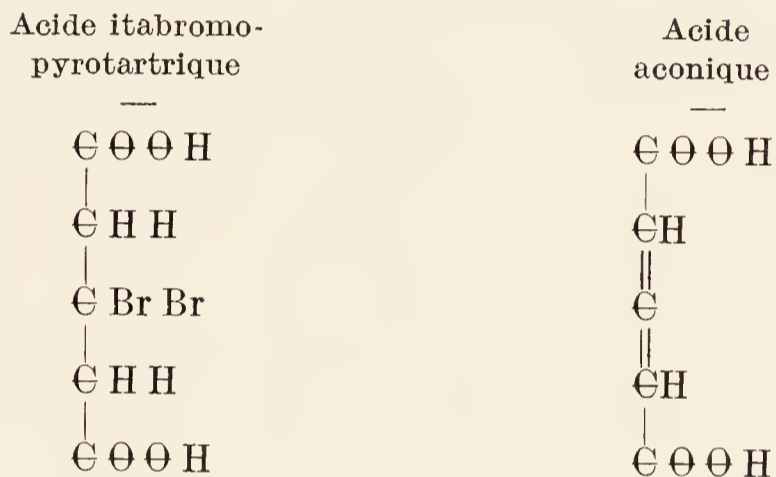


In diesen Formeln sind durch die Punkte die Lücken („lacunes“) oder die zu sättigenden Affinitäten angezeigt. „Pour les deux derniers cas, ainsi que pour tous les cas analogues, on pourrait, et avec plus de probabilité, nous paraît-il, admettre que les deux atomes de carbone se trouvent en combinaison plus intime. Les formules 3 et 4 prendraient alors la forme suivante:

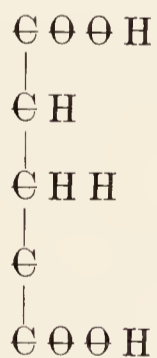
¹⁾ Bd. II, 324.



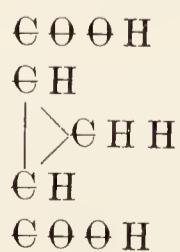
Kekulé befürwortet für die Itaconsäure die Formel 1, für Citraconsäure Formel 2, für Mesaconsäure Formel 3, dann erklärten sich die meisten der bis jetzt bekannten Tatsachen einfach: Wie die Bildung der Aconsäure aus der Itadibrombrenzweinsäure, die der Bromcrotonsäure aus Citra- und Mesadibrombrenzweinsäure:

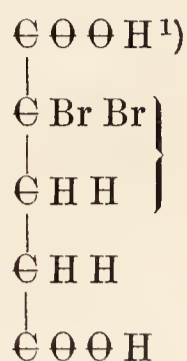
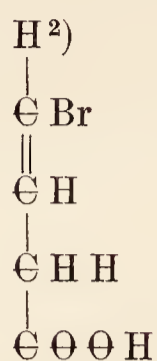
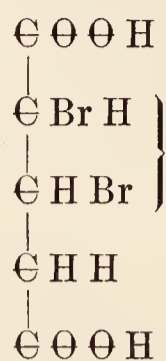


¹⁾ Die von Kekulé gegebene Formel

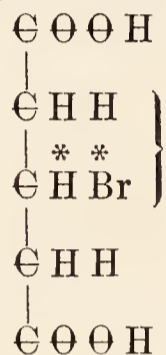
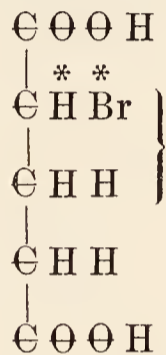
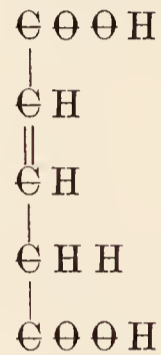


ist unvollständig. In der Z. f. Ch. N. F. 3, 652 (1867) ist die Formel richtig wie folgt gedruckt, aber mit Weglassung der Bindestriche zwischen den beiden ersten und den beiden letzten Kohlenstoffatomen:



Acide citradi- bromo-
pyrotartriqueAcide mono-bromo-
crotoniqueAcide mesabi-
bromopyrotartrique

Ebenso leicht ist die leichte Bildung der Mесаconsäure aus der Ita- und Citraconsäure, z. B. durch Bromwasserstoff, zu verstehen:

Acide itamonobromo-
pyrotartriqueAcide citrabromo-
pyrotartriqueAcide
mésaconique

Die Elemente des Bromwasserstoffs füllen zunächst die Lücken aus; dann wird Bromwasserstoff eliminiert; aber das Brom nimmt jetzt ein anderes Wasserstoffatom als dasjenige, mit welchem es eingetreten war. Daraus folgt auch, daß der Mесаconsäure nicht die Formel 4 zukommen kann. Eine Säure der letzteren Formel könnte zwar aus Citraconsäure, aber nicht aus Itaconsäure gebildet werden.

Auch die Tatsache, daß Itaconsäure und Citraconsäure leichter Additionsreaktionen zeigen als die Mесаconsäure, wird durch die Lückenformeln für die beiden ersteren Säuren erklärt: „car on peut certainement admettre, en principe, que la combinaison se fait plus facilement quand il y a des lacunes à combler, que quand les éléments, pour entrer, doivent partiellement délier les atomes de carbone qui sont combinés par deux affinités.“

Die Maleinsäure wird von Kekulé als Analogon der Itaconsäure und der Citraconsäure betrachtet, also mit einem Lückenkohlenstoff be-

¹⁾ Die Klammern in dieser und drei der folgenden Formeln kennzeichnen die Elemente der austretenden Bromwasserstoffsäure.

²⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 12 fehlt bei Kekulé ein Bindungsstrich zwischen den beiden ersten Kohlenstoffatomen.

haftet. In der Fumarsäure nimmt er, wie in der Mesaconsäure ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar an.

Die Lückentheorie Kekulé's bildete längere Zeit hindurch die Grundlage für die Erklärung der Isomerie der ungesättigten Dicarbonsäuren. Freilich stellte sich später heraus, daß die Brenzweinsäure, die Maxwell Simpson bereits sechs Jahre vorher aus dem Propylenbromid aufgebaut hatte, Methylbernsteinsäure war, folglich auch die drei Säuren Ita-, Citra- und Mesaconsäure keine normale Kohlenstoffkette enthalten konnten. Am auffallendsten berührt die Formel für die Aconsäure $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{HC} = \text{C} = \text{CH} \cdot \text{CO}_2\text{H}$, da Kekulé selbst gezeigt hatte, daß diese Säure einbasisch ist. Schon in der deutschen Uebersetzung dieser Betrachtungen weist Th. Swarts¹⁾ in einem Anhang auf diese Unrichtigkeit hin, zugleich teilt er mit, daß er durch Destillation der Itadibrombernsteinsäure eine zweibasische, mit der Aconsäure isomere und daher von ihm als Isaconsäure bezeichnete Säure erhalten habe.

Sehr interessant ist die Vermutung, mit der Th. Swarts die deutsche Abhandlung schließt: „Bei Bildung der Aconsäure wird offenbar eines der im Bromwasserstoff austretenden Wasserstoffatome, einer der zwei sauerstoffhaltigen CO_2H entnommen; das Product ist gewissermaßen in sich selbst ätherificirt und es ist deshalb einbasisch.“

Später hat R. Fittig mit Alex. Beer²⁾ die Swarts'schen Versuche wiederholt, zum Teil berichtigt und ergänzt; sie bewiesen daß die Paraconsäure und die Aconsäure γ -Lactoncarbonsäuren sind, wie Th. Swarts es damals schon ausdrückte „in sich selbst ätherificirt“.

Trotz der verschiedenen tatsächlichen Irrtümer beanspruchen die Darlegungen Kekulé's eine besondere Bedeutung. Ist doch die Annahme von s. g. „Lücken“ nichts anderes als die Annahme von zweiwertig wirkenden Kohlenstoffatomen in Kohlenstoffketten. Wir erinnern uns dabei daran, daß Kekulé in seiner Abhandlung gegen Couper dessen Annahme einer „Affinité de degré“ ganz von der Hand wies und wir werden sehen, daß er noch 1865 Naquet gegenüber starr an der Konstanz der Affinität der Elementaratome festhielt.

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 651 (1867).

²⁾ A. 216, 77—97 (1882).

Kekulé's atomtheoretische Abhandlungen aus der Genter Zeit.

In den Jahren 1864 bis 1867 ergriff Kekulé viermal die Gelegenheit, um seine Ansichten über die Grundlagen der Atomtheorie darzulegen. Den Anstoß gaben Veröffentlichungen von Naquet, von Stas und von Brodie, die sich mit Grundproblemen der Atomtheorie beschäftigten.

Wie wir schon früher¹⁾ gesehen haben, sprach sich Kekulé bei Wahrung seiner Priorität gegenüber Archibald Scott Couper dahin aus, daß er Coupers Annahme einer *affinité de degré*, d. h. einer wechselnden Basicität oder Atomigkeit der Elemente durchaus verwerfe. Als Beispiel verwendete damals Couper das Kohlenoxyd CO^2 und die Kohlensäure CO^4 ($\text{C} = 12$, $\text{O} = 8$), im Kohlenoxyd nahm er den Kohlenstoff zweiatomig, in der Kohlensäure vieratomig an.

Ferner sahen wir²⁾, daß Kekulé mit der Art nicht einverstanden war, wie Wurtz seine theoretischen Leistungen einschätzte.

Als daher Alfred Naquet³⁾ 1864 eine Abhandlung „*Ueber die Atomigkeit des Sauerstoffs, des Schwefels, des Selens und Tellurs*“ veröffentlichte, in der er diese Elemente nicht nur als zwei-, sondern auch als vieratomig annahm, hielt Kekulé die Gelegenheit für günstig, die Grundzüge seiner Lehre von der Atomigkeit von neuem zu entwickeln.

Naquet begründete die Annahme der Vieratomigkeit der Elemente S, Se, Te durch den Hinweis auf die Verbindungen SCl_4 , SeCl_4 , TeCl_4 , TeJ_4 , TeFl_4 . Bei der Aehnlichkeit von Sauerstoff mit Schwefel sei auch der Sauerstoff als zwei- und als vieratomiges Element zu betrachten.

Dagegen erhob Kekulé sofort Einspruch in einer Abhandlung:

¹⁾ Seite 128.

²⁾ Seite 146, 157/58.

³⁾ C. r. 58, 381 (1864); Z. f. Ch. 7, 686 (1864). Ueber Naquet vgl. Pogg. Hdw. III, 955; bekannt und in mehrere Sprachen übersetzt war sein Buch: „*Principes de chimie fondés sur les théories modernes*, 1. Auflage, 1864; 2. Auflage 1867, in dem er vielfach nach dem Vorgang von Aug. Kekulé — siehe Lehrbuch der organischen Chemie I, 159 Anm.*) — graphische Formeln anwendet, denen er eine bequemere Form gab.

„Ueber die Atomigkeit der Elemente.¹⁾“

Einleitend bemerkt Kekulé, daß mehrere in jüngster Zeit veröffentlichte Abhandlungen, u. a. N a q u e t s Notiz, ihm eine gewisse Verwirrung in die Theorie der Atomigkeit hineinzutragen scheine. Er fährt dann fort: „Ich halte mich um so mehr für verpflichtet, mich an den Debatten zu betheiligen, als ich, wenn ich mich nicht täusche, derjenige bin, welcher den Begriff der Atomigkeit der Elemente eingeführt hat.“ Er geht dann dazu über, möglichst scharf „einige von den Grundideen dieser Theorie auseinander zu setzen, und zwar besonders diejenigen, die ihm geeignet erscheinen, die streitigen Punkte aufzuklären“.

Die zuerst in den Comptes rendus erschienene Abhandlung Kekulé's hat wohl E m i l E r l e n m e y e r sen., der damalige Schriftleiter der Zeitschrift für Chemie und Pharmacie: Kritisches Journal etc., übersetzt; jedenfalls hat er sie mit Anmerkungen, Ausrufungs- und Fragezeichen versehen, aus denen hervorgeht, daß er mit Kekulé's Ausführungen nicht einverstanden war.

Da Kekulé bis zuletzt an seinen damals ausgesprochenen Ansichten festhielt, will ich das Wichtigste nach dem deutschen Text wortgetreu wiedergeben:

„Es ist schon seit langer Zeit bekannt, daß die elementaren Körper sich nach dem Gesetz der constanten und dem der multiplen Proportionen vereinigen. Das erste dieser Gesetze findet durch die D a l t o n ' - sche Atomtheorie eine vollkommene Erklärung, das zweite jedoch erklärt sich durch diese Theorie nur in allgemeiner und ziemlich unbestimmter Weise²⁾. Was die D a l t o n ' - sche Atomtheorie nicht erklärt, ist die Frage, warum die Atome der verschiedenen Elemente sich in gewissen Verhältnissen lieber verbinden als in anderen. Ich glaube das Ganze dieser Thatsachen durch das, was ich die Atomigkeit der Elemente nannte erklären zu können.

„Die Theorie der Atomigkeit ist also eine Modification, welche ich glaubte der Theorie D a l t o n s hinzufügen zu können, und man sieht so ein, daß nach meiner Anschauungsweise die Atomicität eine Funda-

¹⁾ C. r. 58, 510 (1864); Band II, 350. Z. f. Ch. 7, 689—694 (1864).

²⁾ Dazu bemerkt E r l e n m e y e r : „Bezüglich der Geschichte vgl. einerseits K e k u l é s Lehrb. d. organ. Chem. I. S. 95 § 161, andererseits meine Abhandlung dieser Zeitschrift“ — für Chemie — V. 18, besonders 20, 21, 22. E.“

mentaleigenschaft des Atoms ist, welche ebenso constant und unveränderlich ist, als das Atomgewicht selbst¹⁾.

„Es hieße sich des Wortes in einem durchaus abweichenden Sinn von dem bedienen, welchen ich ihm beilegte, als ich es vorschlug, wenn man annehmen wollte, daß die Atomicität variabel sei und ein und derselbe Körper bald mit der einen, bald mit einer anderen Atomicität functioniren könne.

„Daß hieße, den Begriff der Atomicität mit dem der Aequivalenz verwechseln. Es bezweifelt Niemand mehr, daß ein und derselbe Körper und selbst Elementarkörper, fähig sei, mit verschiedenen Aequivalenten zu wirken. Das Aequivalent kann variiren, aber die Atomigkeit nicht²⁾: Im Gegentheil muß sich die Verschiedenheit der Aequivalente aus der Atomigkeit erklären.

„Eine zweite Verwirrung rührt von der Definition her, welche man von der Atomigkeit geben wollte. Statt unter den verschiedenen möglichen Werthen den zu wählen, der am besten, d. h. am einfachsten und vollständigsten alle Verbindungen erläutert, glaubte man die Atomicität als das größte Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können.“

Dieser Satz ist meiner Meinung nach die angreifbarste Stelle in Kekulé's Darlegung. Er fordert, daß unter den verschiedenen möglichen Werthen der zu wählen ist, der am einfachsten und *vollständigsten* alle Verbindungen erläutert. Für den Kohlenstoff hatte Kekulé mit der Annahme der Vieratomigkeit unzweifelhaft den richtigen Wert gewählt, der nicht nur am einfachsten, sondern auch am vollständigsten alle Verbindungen erläutert. War doch damals nur das Kohlenoxyd bekannt, in dem der Kohlenstoff nur zwei seiner vier Atomigkeiten betätigte. Für Kohlenstoff hatte Kekulé das Maximum des Sättigungsvermögens gewählt und mußte es wählen. In O, S, Se, Te sah Kekulé konstant zwei-

¹⁾ Dazu bemerkt Erlenmeyer: „Vgl. die Anmerkung von G. C. Foster, Repert. chim. pure 1861, 273. E.“ Schon einmal hatten, wie ich früher erzählte, sowohl Erlenmeyer als Wurtz auf Foster als den Gelehrten hingewiesen, der die Annahme von der Konstanz der Atomigkeit in die Wissenschaft eingeführt habe. Fosters Ablehnung dieser ihm zugeschobenen Idee ging aus der früher (S. 218) angeführten Stelle eines Briefes von ihm an Kekulé deutlich hervor.

²⁾ Dazu bemerkt Erlenmeyer: „Das ist ein Widerspruch in sich. Vgl. Kekulé's Lehrbuch I § 188. E.“ Es will mir scheinen, als ob hier Erlenmeyer diesen Satz Kekulé's nicht verstanden hat. Kekulé erklärt, was er meint, an einer späteren Stelle der Abhandlung am Beispiel des Quecksilbers.

atomige, in N, P, As, Sb und Bi konstant dreiatomige Elemente. Behält man im Auge, daß sich Kekulé's Atomigkeitstheorie aus Ch. Gerhards Typentheorie entwickelte, so versteht man, daß für Kekulé diese Annahmen sich so zu sagen zwangsläufig ergaben. Wenn es aber Verbindungen gibt, die sich z. B. nur mit der Annahme der Vier- oder der Sechsatomigkeit des Schwefels erklären lassen, so muß man dem durch Annahme des Maximums der Atomigkeit Rechnung tragen. Denn mit Annahme der konstanten Zweiatomigkeit des Schwefels vermag man diese Verbindungen nicht zu erklären, ihr fehlt die Vollständigkeit. Ebenso liegt es mit der Annahme der Fünfwertigkeit für Stickstoff, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismuth.

Kekulé ist das nicht entgangen. In der Bekämpfung von Naquet's Annahme der Vieratomigkeit von O, S, Se, Te und der Fünfatomigkeit von N, P, As, Sb und Bi sucht Kekulé zu zeigen, daß die Annahme der Zweiatomigkeit für diese Elemente und die Annahme der Dreiatomigkeit für N, P, As, Sb und Bi genügen. Die Verbindungen, in denen S, Se, Te scheinbar vieratomig, N, P, As, Sb scheinbar fünfatomig seien, beständen aus aneinander gelagerten Molekülen. Schon auf dem internationalen Chemiker-Kongreß 1860 in Karlsruhe wies Kekulé auf derartige Molekülverbindungen hin, für die er später die Bezeichnung „*Verbindungen höherer Ordnung*“ gebrauchte (Band II, 913). Hier spricht er sich darüber folgendermaßen aus:

„Die Elemente verbinden sich unter sich durch eine specielle Anziehung, welche sich unserer gegenwärtigen Forschung noch entzieht und von der wir nur die Wirkungen studiren können.

„Das Studium der numerischen Beziehungen, nach denen sich die Elemente verbinden, führt uns zu der Annahme, daß es Atome giebt, welche so zu sagen mehrere Anziehungsmittelpunkte oder mehrere Affinitätseinheiten besitzen. Wir können demnach die Elemente in ein-, zwei-, drei- und vieratomige eintheilen. Vielleicht werden wir später in die Nothwendigkeit versetzt, noch die Existenz fünf-etc.-atomiger Elemente anzunehmen.

„In allen atomistischen Verbindungen sind die Affinitätseinheiten eines Atoms ganz oder theilweise (!)¹⁾ durch eine gleiche Anzahl von Affinitäten eines oder mehrerer Atome gesättigt.

¹⁾ Das Ausrufungszeichen ist ein Zusatz von Erlenneyer.

„Die gleichartigen Atome können sich ebensowohl unter sich als mit ungleichartigen verbinden.

„So erklärt man sich, warum viele Elemente mit mehreren Aequivalenten functioniren. Stelle man sich beispielsweise vor, daß zwei Atome Quecksilber ($\text{Hg} = 200$ zweiatomig) sich unter sich durch je 1 Affinität verbinden, so wird man die zweiatomige Gruppe Hg_2 erhalten, d. i. das Mercurosum, in welchem Hg äquivalent ist einem Atom H, während Hg das Mercuricum zwei Atomen H äquivalent ist, u. s. w.

„Diejenigen Verbindungen, in welchen alle Elemente durch die sich gegenseitig sättigenden Affinitäten der Atome zusammengehalten werden, könnte man „*atomistische Verbindungen*“ („*combinaison atomique*“) nennen. Es sind die wahren chemischen Molecüle und die einzigen, welche im Dampfzustand bestehen können.

„Neben diesen atomistischen Verbindungen müssen wir noch eine zweite Kategorie von Verbindungen unterscheiden, welche ich mit dem Namen „*moleculare Verbindungen*“ bezeichnen will. Die Existenz und Bildung dieser Verbindungen erklärt sich durch folgende Betrachtungen.

„Die Anziehung muß sich auch zwischen solchen Atomen bemerklich machen, welche verschiedenen Molecülen angehören. Diese Anziehung bewirkt, daß sich die Molecüle einander nähern und aneinander lagern, eine Erscheinung, welche stets den wirklichen chemischen Zersetzungen vorhergeht. Auch kann es vorkommen (namentlich in den Fällen, wo die doppelte Zersetzung durch die Natur der Atome selbst unmöglich wird), daß die Reaction nach dieser Annäherung stehen bleibt, daß so zu sagen die beiden Molecüle sich aneinander leimen, indem sie so eine mit einer gewissen, immerhin aber weniger großen Stabilität als die der atomistischen Verbindungen begabte Gruppe bilden. Das erklärt, weshalb diese molecularen Verbindungen keine Dämpfe bilden, sondern sich durch Einwirkung der Hitze zersetzen (?) ¹⁾, in dem sich die Molecüle, aus denen sie entstanden sind, wieder regeneriren (?) ²⁾.

„Unter den Verbindungen dieser Art führe ich folgende an:

„Dreiatomige Elemente: PCl_3 , Cl_2 ; NH_3 , HCl etc. Zweiatomige Elemente: SeCl_2 , Cl_2 ; FeBr_2 , Br_2 und die anderen von *N a q u e t* angeführten Verbindungen etc. Einatomige Elemente ICl , Cl_2 etc.“

Kekulé setzt diese Betrachtungen noch etwas weiter fort, sie auf eine Reihe von Substanzen ausdehnend, in denen er molekulare Ver-

1) Das Fragezeichen ist ein Zusatz von *E r l e n m e y e r*.

2) Das Fragezeichen zu diesem Satz rührt von *E r l e n m e y e r* her.

bindungen sieht, u. a. vergleicht er das Teträthylammoniumjodür mit dem Chlorammonium¹⁾. Wir können Kekulé's Abhandlung als eine Art chemisches Glaubensbekenntnis auffassen, dem jedoch vielseitiger Widerspruch nicht fehlte.

Die Art, wie Erlenmeyer, der damals die „Zeitschrift für Chemie-Kritisches Journal“ herausgab, seine Abhandlung mit Anmerkungen, Frage- und Ausrufungszeichen versah, verdroß Kekulé mit Recht und verschlechterte das Verhältnis der beiden Freunde. Nach einigen Jahren ergab sich, wie wir erfahren werden, für Kekulé die Gelegenheit, Erlenmeyer diese Sünden vorzuhalten, als letzterer geschäftsführender Herausgeber der Annalen geworden war; vgl. S. 405 Kekulé's Brief vom 8. Nov. 1871 an Erlenmeyer.

Zunächst äußerte sich natürlich Naquet: „*Sur l'atomicité des éléments. Réponse à la communication de M. Kekulé sur le même sujet*“²⁾. Er stimmte zwar der Annahme von Molekularverbindungen zu, bestritt aber, daß alle Verbindungen molekulare sind, die nicht unverändert in Gasform übergehen können. Das hatte Kekulé nicht behauptet, sondern von den molekularen Verbindungen gesprochen, die sich durch Einwirkung der Hitze zersetzen, indem sich die Moleküle, aus denen sie entstanden sind, wieder regenerieren. Naquet sieht den Unterschied zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen darin, daß die atomistischen Verbindungen mit anderen Körpern in doppelte Zersetzungen eintreten können, während die molekularen Verbindungen nur durch die atomistischen Verbindungen reagieren, aus denen sie gebildet sind. Da Phosphorpentachlorid, Chlorammonium, die Superchloride des Selens und Tellurs doppelte Zersetzungen eingehen und so andere demselben Verbindungsgrad angehörende Körper bilden können, so sind es wirklich atomistische Verbindungen, welche dartun, daß der Stickstoff und die ihm verwandten Körper fünfatomig, der Sauerstoff und die ihm verwandten vieratomig sind.

In einer Abhandlung „*Ueber die Classification der Elemente nach ihrer Atomigkeit*“³⁾ erklärte sich Kekulé's Freund Alexander

¹⁾ Dazu bemerkt Erlenmeyer: „Zu diesen molekularen Verbindungen gehört wohl auch das Triäthylphosphinoxid.“

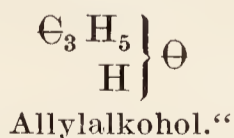
²⁾ C. r. 58, 675 (1864); Z. f. Ch. 7, 694 (1864).

³⁾ J. ch. [2] 2, 211 (1864); Bull. soc. chim. [2] 2, 256 (1864); Z. f. Ch. 7, 697 (1864).

Williamson gegen die Annahme, daß die Atomigkeit eines jeden Elementes als unveränderlich betrachtet werden müsse. Er teilt die Elemente in zwei Klassen ein, die des Chlors und die des Sauerstoffs. Die erste umfaßt die Elemente, von denen 1 Atom sich mit 1, 3 oder 5 Atomen Wasserstoff oder Chlor verbindet, während in die zweite diejenigen Elemente gehören, von denen ein Atom sich mit 2, 4 und 6 Atomen Chlor oder eines anderen einatomigen Elementes (Monade) verbinden kann. Dann bespricht er die einzelnen Gruppen ähnlicher Elemente.

Polemischer als Williamson handelt A. Wurtz „*Ueber die Atomigkeit der Elemente*“¹⁾. Er definiert die Atomigkeit nicht als das absolute Verbindungsvermögen, sondern als den Verbindungs- oder Substitutionswert. Er weist u. a. darauf hin, daß $\text{NH}_3 \cdot \text{ClH}$ dieselbe Rolle spielt wie KCl . Er wirft die Frage auf: „Wenn $\text{PCl}_3 \cdot \text{Cl}_2 = 4$ Vol. eine moleculare Verbindung ist, wie kommt es, daß nach Austausch von Cl_2 gegen Θ sich eine atomistische Verbindung bildet $\text{PCl}_3 \Theta = 2$ Vol.“ Es gibt also Elemente, die je nach den Verbindungen, die sie eingehen, bald 3-atomig, bald 5-atomig sind. Andererseits wendet sich Wurtz auch gegen Naquet: „Ich sehe keinen Fortschritt darin, den Schwefel und besonders den Sauerstoff für 4-atomig zu erklären. Vergißt man denn die Verbindungen $\text{H}_2 \Theta$ und $\text{H}_2 \text{S}$?“

Das Wurtz sich noch nicht in die Kekulé'schen Vorstellungen von dem Bau der kohlenstoffhaltigen Radikale hereingedacht hatte, geht aus folgender Stelle hervor: „Die Theorie der Atomigkeit der Radicale entwickelte sich aus der der Elemente und lieferte die Regeln für diese. Alle Welt giebt zu, daß die Atomigkeit der Radicale wechseln, daß $\text{C}_3 \text{H}_5$ bald 1-atomig, bald 3-atomig sein kann. Woher kommt dies, wenn dort nicht der Kohlenstoff in zwei Zuständen auftritt, einmal als 2-atomiger und einmal als 4-atomiger Kohlenstoff. Wenn man den Kohlenstoff immer als 4-atomig betrachten müßte, welchen Sinn hätte die Formel



Die Ableitung der Formel des einatomigen Allyls mit 4-atomigem Kohlenstoff war für Kekulé keine Schwierigkeit, der darin zwei der drei 4-atomigen Kohlenstoffatome in doppelter Bindung annahm.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 2, 247 (1864); Z. f. Ch. 7, 679 (1864).

Wie wir sahen, erlaubte sich Erlenmeyer einige mißbilligende Anmerkungen zu der deutschen Uebersetzung an Kekulé's Abhandlung. Ich will daher einer in demselben Band der Zeitschrift für Chemie-Kritisches Journal erschienenen Abhandlung „*Ueber die Sättigungscapazität (Atomigkeit) der Elemente*“¹⁾, von Erlenmeyer seine Ansicht entnehmen und damit die Erörterung von Kekulé's Abhandlung, die so viel Widerspruch fand, abschließen.

Erlenmeyer sagt: „Versteht man unter Atomigkeit eines Elementes die *ganze* Anzahl von chemischen Angriffseinheiten (Aequivalenten), welche 1 Atom desselben *besitzt*, so ist die Atomigkeit eines Elementes eine *unveränderliche* Größe.

„Versteht man dagegen unter Atomigkeit eines Elementes *diejenige* Anzahl von Aequivalenten eines Atoms desselben, welche in *speciellen Fällen anziehend* auf Aequivalente anderer Elemente *wirkt*, so kann die Atomigkeit gewisser Elemente eine *wechselnde* Größe sein.

„Soll die Atomigkeit der Elemente zur Erklärung der multiplen Proportionen, *soweit wir sie heute kennen*, wirklich geeignet sein, so müssen die *beiden* Begriffe in Betracht gezogen werden, *aber man muß sie zu folgendem Ausdruck miteinander verbinden*.

„Die ganze Anzahl von Aequivalenten, welche 1 Atom besitzt, ist wie deren Gewicht unveränderlich, aber die Anzahl *der in einzelnen Fällen zur Wirkung kommenden* Aequivalente eines Atoms kann *verschieden sein je nach der Natur beziehungsweise Menge* der auf dasselbe wirkenden anderen Atome, genauer ausgedrückt, *je nach der specifischen Verwandtschaft, welche die einzelnen Aequivalente der in Wechselwirkung tretenden Atome aufeinander ausüben*.“

Wie man sieht, gehört Erlenmeyer zu den Chemikern, die glauben, „die Atomicität — vgl. Kekulé — als das größte Aequivalent oder das Maximum des Sättigungsvermögens definiren zu können“.

Im Jahre 1865, also nicht lange nach seiner durch Naquet veranlaßten Abhandlung, veröffentlicht Kekulé wiederum in den Comptes rendus einen Artikel

„*Sur la théorie atomique et la théorie de l'atomicité*“²⁾.

Mit keinem Wort geht er auf die gegen seine Annahme von der Unveränderlichkeit der Atomigkeit gemachten Einwände ein. Wie er in seiner

¹⁾ 7, 628 (1864).

²⁾ C. r. 60, 174 (1865); Band II, 354. Z. f. Ch. N. F. 1, 155 (1865).

vorigen Abhandlung den Unterschied zwischen atomistischen und molekularen Verbindungen aufgestellt hatte, so leitet er seine neuen Darlegungen mit dem Satz ein: „Das chemische Atom und Molecül müssen strenge vom physikalischen Molecül unterschieden werden. Das relative Gewicht der ersteren ist durch chemische Betrachtungen aus der Zusammensetzung und den Umsetzungen abzuleiten.“ Man dürfe das Molekulargewicht nicht unmittelbar aus der Dampfdichte oder der spezifischen Wärme ableiten. Aus diesen Aeüßerungen geht hervor, daß Kekulé sich noch nicht von der zwingenden Richtigkeit der von Cannizzaro auf dem internationalen Chemiker-Kongreß in Karlsruhe 1860 vorgetragenen, auf der Avogadro'schen Hypothese beruhenden Beziehungen der Dampfdichte zu dem Molekulargewicht hatte überzeugen lassen, obgleich ihn sein Freund, der physikalische Chemiker Lothar Meyer, mündlich und brieflich auf die grundlegende Bedeutung dieser Ansichten hingewiesen hatte.

Kekulé begab sich auf das Gebiet der mechanischen Wärmetheorie, für das er nicht die genügende mathematisch-physikalische Ausbildung besaß. Er stellt den Satz auf: „Die specifische Wärme besteht aus 2 Theilen. Ein Theil erhöht die lebendige Kraft der Bewegung der Molecüle und bewirkt die physikalischen Erscheinungen (Wärme, Tension, Ausdehnung u. s. w.). Der andere vollbringt eine Arbeit im Inneren der Molecüle, er erhöht die lebendige Kraft der atomistischen Bewegungen im inneren der atomistischen Gruppe (der Molecüle).“

Sofort veröffentlichte Lothar Meyer die

„*Kritik einer Abhandlung von A. Kekulé über die Bedeutung der specifischen Wärme*“¹⁾,

einmal weil sich Kekulé's Behauptungen im Konflikt mit den Lehren der mechanischen Wärmetheorie, ja mit der Mechanik überhaupt befänden, dann weil der Name des um die Entwicklung der theoretischen Chemie so hochverdienten Verfassers leicht manchen Leser von einer sorgfältigeren Prüfung abhalten könnte. Er hält den oben angeführten Sätzen Kekulé's entgegen, daß sie sich mit sich selbst in Widerspruch befänden; „denn wenn eine gewisse Wärmemenge eine Arbeit leistet, so kann sie nicht zugleich irgendwelche lebendige Kraft vermehren. Denn Arbeit leisten, heißt eben soviel als lebendige Kraft in todte Kraft um-

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 1, 250 (1865).

setzen, lebendige Kraft vernichten“, u. s. w. „Die mechanische Wärmetheorie beruht gerade wesentlich auf dem Satze, daß keine Arbeit geleistet werden kann, ohne daß eine derselben äquivalente Menge lebendiger Kraft vernichtet werde.“ Seine lange Auseinandersetzung schließt Lothar Meyer dann mit dem Wunsch: „Vielleicht wird mein verehrter Freund, was er im persönlichen Gedankenaustausche oft bestritten und auch im Eingang seiner Note noch bestreitet, jetzt zugeben sich entschließen: daß die Fundamentalhypothesen der Chemie nicht aus den im engeren Sinne rein chemischen Dingen allein abgeleitet werden können; daß vielmehr wie in allen Fragen nach dem innersten Wesen der Materie, so auch hier *alle* Hilfsmittel der Wissenschaft zugezogen werden müssen, und erst aus der Uebereinstimmung der auf verschiedenen Wegen gewonnenen Resultate die Berechtigung derselben, für Annäherungen an die Wahrheit zu gelten, geschlossen werden kann.“

Wie rege sich damals Kekulé mit den Grundproblemen der Chemie beschäftigte, zeigt ein 1865 in den Berichten der belgischen Akademie erschienener Aufsatz:

„*Considérations présentés par M. Kekulé à l'occasion d'un mémoire de M. Stas: Sur les lois des proportions chimiques*¹⁾.“

Er beginnt seine eigenartigen Betrachtungen mit der Frage, die sich Stas²⁾ bei seinen Untersuchungen stellte: Gibt es einen gemeinsamen Divisor für die Atomgewichte, oder mit anderen Worten, ist die Hypothese von Proust durch Tatsachen gestützt?

Diese Frage ist unbedingt zu verneinen. Kekulé erörtert darauf die Proust'sche Hypothese, er sieht keine einfachen *numerischen* Beziehungen zwischen den Atomgewichten. Aber vielleicht könnten die Anhänger der Proust'schen Hypothese nach geometrischen Beziehungen suchen, etwa auf folgendem Weg. Man könnte annehmen, daß die Atome der Urmaterie (*matière première*) nach gewissen Symmetriegesetzen im Raum verteilt sind.

„Ein regelmäßiges Oktaeder schließe 7 Atome ein; man könnte darin

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **19**, 411 (1. 4. 1865); Band II, 357. L'Institut **33**, I, 343 (1865).

²⁾ Recherches sur les rapports réciproques des poids atomiques: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **10**, 208 (1860); Nouvelles recherches sur les lois des proportions chimiques, sur les poids atomiques et leurs rapports mutuels: Mémoires Acad. Roy. Belg. **35** (1865) (311 Quartseiten); A. Suppl. **4**, 168—200 (1866).

eine Beziehung zwischen Wasserstoff und Lithium sehen. Verdoppelt man die Axen des Oktaeders, so umschreibt es 25 Atome, allein das Atomgewicht des Natriums ist nur 23. Man könnte sich aus der Verlegenheit durch Annahme von Abstumpfungen ziehen; aber das hieße der Willkür Tür und Tor öffnen.“

Dann geht Kekulé auf die Ansicht von Marignac¹⁾ ein, der meinte: „Es ist nicht sicher bewiesen, daß nicht zusammengesetzte Körper stets normaler Weise einen zweifellos sehr schwachen, aber durch sehr feine Untersuchungen merkbaren Ueberschuß des einen ihrer Bestandtheile enthalten.“ Auch diese Annahme wird durch die Untersuchungen von Stas abgewiesen, die zeigen, daß diese Ursache eines Irrtums, wenn er existiert, doch durch die Untersuchungen nicht spürbar ist. Die Idee selbst aber veranlaßt Kekulé zu, wie er sagt, rein philosophischen Betrachtungen.

„Man könnte zum Beispiel bestreiten, daß die Atome eines und desselben Elementes ganz genau dieselbe Größe und dasselbe Gewicht hätten, man könnte annehmen, daß sie gering verschiedene, zwischen sehr engen Grenzen schwankende Gewichte hätten. Die Atome jeden Elementes würden sich untereinander verhalten wie die Körner einer bestimmten Getreideart, oder die Eier einer bestimmten Vogelart; aber sie unterscheiden sich von denen eines anderen Elementes, wie sich die Körner zweier Getreidearten oder die Eier zweier Vogelarten voneinander unterscheiden.“

„Man könnte noch sagen: wenn die Atome eines gegebenen Elementes nicht die gleiche Größe haben, so könnte wohl in irgend einer Reaction der eine Theil der Atome in eine, der andere Theil in eine andere Verbindung eintreten; es könnte wohl sein, sage ich, daß die großen Atome sich vorzugsweise in einem, die kleinen im Gegensatz dazu in einem anderen Product finden. Man könnte annehmen, daß in Reactionen dieser Art so zu sagen ein Sieben der Atome stattfindet.“

Eine Vorahnung der Existenz isotoper Elemente!

Im weiteren Verlauf seiner Betrachtung erörtert Kekulé die Ansichten von Gmelin²⁾, von Regnault³⁾, von Pettenkofer⁴⁾ und

¹⁾ N. Arch. ph. nat. **9**, 101 (1860); L'Institut **29**, I, 42 (1861).

²⁾ Lehrbuch der Chemie, 4. Aufl. I, 52 (1842).

³⁾ Traité de Chimie (Ausgabe 1847).

⁴⁾ Münchener Gelehrte Anzeigen **30**, 261—272 (12. 1. 1852); A. **105**, 187—202 (1858).

von D u m a s ¹⁾ über Zahlenbeziehungen der Atomgewichte besonders von chemisch nahe miteinander verwandten Elementen.

„*On some points of Chemical Philosophy by Aug. Kekulé* ²⁾“

ist der Titel der letzten der vier atomtheoretischen Abhandlungen der Genter Zeit. Wie die ersten der vorher besprochenen Mitteilungen ist sie durch Anschauungen hervorgerufen, die mit denen Kekulés im Widerspruch standen.

Im Jahre 1866 entwickelte Benjamin Collins Brodie eine Theorie über die Zusammensetzung der chemischen Elemente, die den Anspruch erhob, im Gegensatz zu Daltons Atomtheorie zu stehen. Als Brodie darüber einen Vortrag in der Royal Society in London hielt, fielen die anwesenden englischen Chemiker und Physiker: Frankland, Clerk Maxwell, Stokes, Wanklyn, Odling, Brayley, Foster und Williamson über ihn her. Dabei blieb es nicht, sondern W. Stanley Jevons, Williamson, Odling, F. O. Ward, Alex. Crum Brown und Gregory machten ihren Widerspruch gegen Brodies Theorie in einer Reihe von Aufsätzen geltend ³⁾.

Von ausländischen Chemikern mischte sich nur Kekulé in diesen Streit, die Gelegenheit ergreifend, sich über seine Theorie der konstanten Atomigkeit vor seinen englischen Fachgenossen auszusprechen. Er hat seine Abhandlung *On some points of chemical philosophy*, der damals entstandenen englischen Zeitschrift: „*The laboratory*“ übergeben, in der auch die gegen Brodie gerichteten Abhandlungen von Jevons, Williamson und Odling erschienen. Kekulé teilte seinen Aufsatz folgendermaßen ein:

- I. Introduction.
- II. On the Evidence of Chemical Atoms.
- III. On the Constancy of Atomicity.
- IV. On Graphic and Glyptic Formulae.

Nur die beiden ersten Abschnitte sind in der seltenen englischen Zeitschrift *The Laboratory* gedruckt worden, die ich auf deutschen Biblio-

¹⁾ C. r. 45, 709 (1857).

²⁾ *The Laboratory*, Vol. I, July 1867, Seite 303—306; Band II, 364.

³⁾ Vgl. die Literatur-Zusammenstellung in Liebigs Jahresh. 1867 S. 29.

theiken nicht fand. Mein befreundeter Oxforder Kollege, Professor James Ernest Marsh, an den ich mich deshalb wandte, hatte die Güte, Kekulés Abhandlung, die in Pogg. Hdw. III, 711 aufgeführt ist, für mich photographieren zu lassen, so daß ich sie in Band II unter Kekulés gesammelte Abhandlungen aufnehmen konnte. Herr Marsh teilte mir ferner mit, daß die im April 1867 zum erstenmal herausgekommene neue Zeitschrift „*The Laboratory*“ bereits im September desselben Jahres wieder eingegangen sei. So kam es, daß die Abschnitte III und IV nicht mehr im Druck erschienen und damit verloren gegangen sind.

Kekulé leitet den Abschnitt I mit folgender Bemerkung ein: „Kaum irgend ein Chemiker spricht heut zu Tage von Radicalen oder von Typen; und doch hatte die Typentheorie und die dualistische Betrachtungsweise ihre guten Seiten. Es würde, meine ich, richtig sein, diese Theorien nicht ganz außer Acht zu lassen, da sie immerhin auf eine beträchtliche Anzahl von Tatsachen begründet sind.“

„Alle Chemiker oder doch die meisten sind gegenwärtig Anhänger der sogenannten Theorie der Atomigkeit.“

Kekulé bespricht dann die verschiedene Stellungnahme der Chemiker zu dieser Theorie. Wie er schon in seiner Polemik gegen Naquet darlegte, hielt er es für seine Pflicht, die Streitpunkte von seinem Gesichtspunkt aus zu betrachten. Vielleicht gelinge es ihm, der von dem richtigen Weg abgeirrten Theorie wieder eine Richtung zu geben, die von wahrem Nutzen für die Wissenschaft sei.

Abschnitt II beginnt Kekulé mit den Sätzen: „Die Frage, ob Atome existiren oder nicht, kommt vom chemischen Gesichtspunkt aus nur eine geringe Bedeutung zu; ihre Erörterung gehört mehr ins Gebiet der Metaphysik. In der Chemie haben wir nur zu untersuchen, ob die Annahme von Atomen eine zur Erklärung chemischer Erscheinungen geeignete Hypothese darstellt. Ganz besonders haben wir uns die Frage vorzulegen, ob eine weitere Entwicklung der atomistischen Hypothese unsere Kenntnis des Mechanismus chemischer Reactionen zu fördern verspricht.“

„Ich stehe nicht an zu bekennen, daß ich vom Standpunkte der Philosophie nicht an die wirkliche Existenz von Atomen glaube, in des Wortes eigentlicher Bedeutung als untheilbarer Partikel der Materie. Ich erwarte vielmehr, daß man einst für das, was wir heute Atome nennen, eine mathematisch-mechanische Erklärung finden werde, welche uns eine Auskunft über Atomgewicht, Atomigkeit und zahlreiche andere Eigenschaften der s. g. Atome geben wird. Als Chemiker be-

trachte ich jedoch die Annahme von Atomen nicht nur als ratsam, sondern in der Chemie als durchaus nothwendig. Ich gehe noch weiter und spreche meine Ansicht dahin aus, daß *chemische Atome existiren*, wenn man darunter die Partikel der Materie versteht, die bei chemischen Reactionen keiner weiteren Theilung unterliegen. Würde der Fortschritt der Wissenschaft zu einer Theorie der Constitution der chemischen Atome führen — so wichtig eine solche Erkenntnis auch für die allgemeine Philosophie der Materie wäre —, so würde dadurch in der Chemie selbst nur wenig geändert werden. Das chemische Atom wird immer die chemische Einheit bleiben; und für speziell-chemische Betrachtungen werden wir stets von der Constitution der Atome ausgehen und uns des so gewonnenen einfachsten Ausdrucks bedienen, d. h. der atomistischen Hypothese. Wir können uns in der That die Ansicht von Dumas und von Faraday zu eigen machen, „daß einerlei, ob die Materie atomistisch oder nicht zusammen gesetzt ist, so viel ist gewiß, daß sie uns bei der Annahme, sie sei atomistisch, so erscheinen würde, wie sie uns jetzt erscheint“.

Ich habe diese Darlegungen wörtlich in deutscher Sprache wiedergegeben, weil sie, mit unseren heutigen Ansichten über den Atombau verglichen, beweisen, daß Kekulé damals schon „für das, was wir heute Atome nennen, eine mathematisch-mechanische Erklärung“ als möglich voraussah. Er sagt dann etwas weiter unten: „Würde der Fortschritt der Wissenschaft zu einer Theorie der Constitution der chemischen Atome führen, so würde dadurch in der Chemie selbst nur wenig geändert werden“. Und so ist es gekommen. Wie bei der Isotopie haben wir es bei der ebenfalls so viel später entwickelten Theorie des Atombaues mit einem ahnungsvollen Blick Kekulés in die Zukunft zu tun.

Im weiteren Verlauf seiner Darlegungen kritisiert Kekulé die Ansichten Brodies, soweit sie dieser in seinem *Calculus of Chemical Operations* bis jetzt bekannt gegeben hatte, und analysiert die Hypothesen, auf denen die neuen Formeln Brodies für die Elemente beruhen. Willkürlich wähle er für sein System den Wasserstoff als Ausgangspunkt. Die anderen Elemente sähe er als Verbindungen an, gebildet aus einem bis jetzt nicht im isolierten Zustand bekannten Bestandteil mit Wasserstoff, ohne diese Annahme dadurch zu beweisen, daß er den Wasserstoff aus den Elementen abscheidet, in denen er ihn als Bestandteil annimmt.

Gegenüber diesen Schwächen von Brodies Annahme weist Kekulé

auf die wichtigen Dienste hin, die Dalton's Atomtheorie der Chemie geleistet habe und auf die weite Aussicht, die sie auf die Fortschritte in der Erkenntnis der chemischen Gesetze eröffne. Ein solcher Fortschritt sei die „*Theorie der Atomigkeit*“, die es erklärt, warum die Atome der Elemente sich in den beobachteten Verhältnissen miteinander verbinden und nicht in anderen.

Dieser Gedankengang leitet Kekulé zwanglos hinüber zu Abschnitt III: On the Constancy of Atomicity, der uns leider ebenso wenig erhalten ist, als Abschnitt IV: On Graphic and Glyptic Formulae.

Die Schöpfung der Benzoltheorie.

Wie wir erfuhren, entließ Kekulé vor seiner Hochzeit im Sommer 1862 seinen tüchtigen Privatassistenten E. Linnemann. Tief gebeugt von dem frühen Tode seiner geliebten Gattin, in ängstlicher Sorge um das Leben seines Söhnchens Stephan, dessen Pflege er alle freie Zeit aufopfernd widmete, fand er zunächst weder die Energie noch die Ruhe zu Experimental-Untersuchungen. Erst im Sommer 1864 entschloß er sich, seine wissenschaftliche Tätigkeit im Laboratorium wieder aufzunehmen, und erkundigte sich bei seinem früheren Lehrer und Landsmann Adolf Strecker, damals Professor der Chemie in Tübingen, nach einem Privatassistenten. Im September dieses Jahres traf Kekulé auf der Naturforscher-Versammlung in Gießen mit Strecker zusammen, der ihm Carl Glaser warm empfahl; er hatte unter Streckers Augen eine Arbeit über die Verbindungen des Naphthalins mit Brom¹⁾ ausgeführt. Ueber die Zusammenkunft mit Kekulé, der ihn daraufhin zum Assistenten nahm, erzählte mir Freund Glaser²⁾ folgendes:

Lebhaft, wie wenn es gestern gewesen wäre, sehe ich das kleine Auditorium des historischen Laboratoriums in Gießen, gefüllt mit einer glänzenden Corona unserer damaligen chemischen Koryphäen; nur Kolbe fehlte unter den ersten Namen. A. W. Hofmann hielt seinen Vortrag über die Bildung von Fuchsin und zeigte durch vergleichende Schmelzen, daß weder reines Anilin noch reines Toluidin, sondern nur die Mischung den Farbstoff erzeuge. Die Schmelzen wurden in Wasser gelöst und in Bechergläser gegeben. In Ermanglung von Seide, die, wie Kekulé boshaft bemerkte, „absichtlich“ vergeßen worden war, tauchte der Vortragende beide Hände in die Versuchsflüssigkeiten und zog die eine intensiv rot gefärbt, die andere nur naß unter dem Beifall des gelehrten Auditoriums in die Höhe. Nach diesem Vortrag wurde ich Kekulé vorgestellt, in ein kurzes Gespräch mit ihm verwickelt und war stolz wie ein König, als ich nach acht Tagen einen freundlichen Brief von dem Meister bekam, in dem er mir die Privatassistentenstelle mit einem Jahresgehalt von frcs 1000 in seinem Laboratorium zu Gent anbot.

¹⁾ A. 135, 40 (8. 7. 1865).

²⁾ Carl Glasers 85. Geburtstag von Richard Anschütz und Carl Müller: Z. ang. Ch. 40, 273 (1927).

Das Genter Universitätslaboratorium befand sich in der dritten Etage des Universitätsgebäudes. Das Privatlaboratorium lag neben dem Auditorium und hatte, meiner Erinnerung nach, fünf Arbeitstische. Ich hatte meinen Platz neben dem des Chefs, der während der Arbeit immer laut dachte und mit den im Privatlaboratorium Arbeitenden die Probleme erörterte, die ihn beschäftigten. Damals waren Swarts, Körner Ladenburg, Fitz, Wichelhaus und August Mayer mit uns; später besuchten Dewar, Brunck, Haarhaus, Radziszewski und Andere die klassische Stätte zu längerem Aufenthalt.

Kekulé war von großer persönlicher Liebenswürdigkeit. Der damals 35jährige Mann, eine schöne vornehme Erscheinung, hatte ein burschikoses, heiteres, ja oft übermüthiges Wesen. In der fesselndsten Weise erzählte er uns beim Arbeiten über seine Gießener Zeit bei Liebig, über die Pariser und die englischen Chemiker. An einem erhöhten Platz des Laboratoriums befand sich ein Luftbad für Reactionen mit zugeschmolzenen Röhren. Während wir mit Schemel oder Stuhl durch Aufsteigen die Höhe der Thermometersäule zu erreichen suchten, um Temperaturablesungen vorzunehmen, verschmähte der Chef solche langweilige Methode und setzte von seinem Platz mit kühnem Turnersprung auf die Plattform zur Befreiung von überschüssiger Muskelkraft. Dabei brachte der Mann zu jener Zeit 7—8 Stunden in fleißigem Arbeiten stehend im Laboratorium zu, um alsdann Tag für Tag, abends von 8—12 oder 1 Uhr den zweiten Theil seines Lehrbuches zu fördern.

Aus dieser Zeit stammt das schöne Gruppenbild von Kekulé, seinen Assistenten und Schülern:

Sitzend von links nach rechts:

Théodore Swarts, Kekulé, Carl Glaser.

Stehend von links nach rechts:

August Mayer, Wilhelm Körner, Esch, Semmel, Behrend, Ladenburg.

Ziemlich gleichzeitig mit Glaser kam Körner nach Gent mit der ausgesprochenen Absicht, bei Kekulé Assistent zu werden. Körner, etwas älter als Glaser, hatte 1860 in Gießen promoviert und war dann bei Will Assistent gewesen, mit dem er die ausgezeichnete Untersuchung „Zur Kenntniss der Bildung des Senföls aus dem Samen des schwarzen Senfs“¹⁾ veröffentlicht hatte. Als sich Körner entschloß, sich unter Kekulé weiter auszubilden, besaß er eine vortreffliche chemische Vorbildung. Nicht nur Will, sondern auch Kekulé's etwas älterer Bruder Emil, seines würdevollen Auftretens halber schon früh mit dem Spitznamen „Pascha“ geschmückt, wird Körner empfohlen haben. Denn Körner und Emil Kekulé, damals Akzessist, später Kreis-

¹⁾ A. 119, 376 (1861); 125, 251—281 (1863).



Abb. 60. Genter Gruppenbild.
A. K.-Z.

rat in Oppenheim, waren gute Freunde. Sie wohnten in Gießen beide in A. W. Hofmanns Geburtshaus, dem sogenannten „Tintenfaß“, wie das Gebäude der beiden turmartigen Aufsätze halber im Volksmund hieß. Dabei ging Körner der Ruf voraus, voller Eulenspiegelereien zu stecken und seinen Mutwillen schwer bändigen zu können¹⁾.

Von seiner Senfölarbeit brachte Körner eine ansehnliche Menge fester Crotonsäure mit nach Gent, die er dort sowohl mit Natriumamalgam als auch mit Brom behandelte, wie das Kekulé bei ungesättigten Dicarbonsäuren durchgeführt hatte. Merkwürdiger Weise nahm die Crotonsäure keinen Wasserstoff auf. Mit Brom verband sie sich zu einer Dibrombuttersäure, die durch Abspaltung von Bromwasserstoff in eine Monobromcrotonsäure überging²⁾. Körner war geneigt, sie für identisch zu halten mit Kekulés Monobrom-crotonsäure aus Mesa- und Citra-bibrombrenzweinsäure — S. 224 —, die jedoch, wie Fittig und Krusemark³⁾ später nachwiesen, β -Brom-methacrylsäure ist.

Kekulé merkte bald, daß ihm auch in Körner eine ungewöhnlich tüchtige Arbeitskraft zugewachsen war. Er zog ihn nicht nur zur Mitarbeit an seinem Lehrbuch heran, sondern ließ sich auch in den späten Abendstunden von dem auf der Höheren Gewerbeschule in Kassel mathematisch gut ausgebildeten Körner in die Infinitesimalrechnung einführen.

In seinem Lehrbuch hatte Kekulé 1864 die „Fettkörper“ abgeschlossen und die „Kohlenstoff-reicheren Verbindungen“ in Arbeit genommen. Nach seinem Plan bearbeitete Körner, den er als Sekretär und Privatassistenten angenommen hatte, die „Campherarten und Terpene“, auf die die Klasse „Aromatische Substanzen“ folgen sollte. Noch fehlte dafür die theoretische Grundlage, die Kekulé im Laufe des letzten Jahres ausgedacht hatte, die „Benzoltheorie“, wie er in seiner Rede auf der 25jährigen Feier dieser Theorie erzählte⁴⁾. Den Anstoß zu ihrer Veröffentlichung gab Kekulé die schöne, von Tollens und Fittig⁵⁾ entdeckte „Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe“, und zwar wählte er dazu die Berichte der französischen chemischen Gesellschaft, deren Mitglied er seit vier Jahren war; eine deutsche chemische Gesell-

¹⁾ Vgl. Wilhelm Körner. Ein Gedenkblatt, von Richard Anschütz: B. 59, A. 75—111 (1926).

²⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 20, 148 (1865); Rapport von Kekulé ibid. 20, 12; Band II, 806; A. 137, 233 (1866).

³⁾ A. 206, 3 (1881).

⁴⁾ Band II, 940.

⁵⁾ A. 131, 303 (19. 8. 1864).

schaft existierte damals noch nicht. In der am 27. Januar 1865 unter dem Vorsitz von Pasteur abgehaltenen Sitzung legte Wurtz der Gesellschaft die Theorie Kekulés vor

„*Sur la constitution des substances aromatiques.* ¹⁾“

Keine andere Abhandlung Kekulés hat so großes Aufsehen bei seinen Fachgenossen erregt, keine hat so unmittelbar die Entwicklung der organischen Chemie wissenschaftlich und technisch gefördert.

Bald darauf erschien ein wahrscheinlich von Fittig verfaßtes Referat in der Zeitschrift für Chemie

„*Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen* ²⁾“,

an das sich eine Polemik Kekulés mit Fittig knüpfte. Erst ein Jahr später veröffentlichte Kekulé in den Annalen eine Abhandlung unter dem Titel

„*Untersuchungen über aromatische Verbindungen* ³⁾“,

deren erstes Kapitel, die Benzoltheorie, hinüberleitet zu der Beschreibung der experimentellen Arbeiten, die er mittlerweile mit seinem Assistenten Glaser auf diesem Gebiete ausgeführt hatte, um seine Theorie zu prüfen.

Wir betrachten zunächst die französische Abhandlung, die in ihrer scharfen Gliederung und ihrem streng logischen Aufbau ein vollendetes Meisterwerk ist. Ich benutze dabei die in der Annalen-Abhandlung von Kekulé gegebenen Uebersetzungen der wichtigsten Stellen aus der französischen Abhandlung.

Schon in seiner berühmtesten Schrift „*Ueber die Constitution und die Metamorphosen der organischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs*“ ⁴⁾ hatte Kekulé am Schluß die Kohlenwasserstoffe Benzol, Toluol, Xylol und Naphthalin gestreift. Es war daher für ihn das Gegebene, seine neuen Betrachtungen daran anzuknüpfen, die er folgendermaßen beginnt:

„Die Theorie der Atomigkeit der Elemente und ganz besonders die Erkenntniß des Kohlenstoffs als vieratomiges Element haben es in den letzten Jahren möglich gemacht, die atomistische Constitution sehr vieler Kohlenstoffverbindungen und namentlich aller derjenigen, die ich als

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 3, 98 (1865); (Band II, 371).

²⁾ Z. f. Ch. N. F. 1, 176 (1865). ³⁾ A. 137, 129 (8. 2. 1866); (Band II, 401).

⁴⁾ A. 106, 129—159, datiert: 16. März 1858; Band II, 117.

„Fettkörper“ bezeichnet habe, in ziemlich befriedigender Weise zu erklären. Man hat es bis jetzt, so weit ich weiß, nicht versucht, dieselben Ansichten auf die aromatischen Verbindungen anzuwenden. Ich hatte zwar schon früher, als ich vor jetzt sieben Jahren meine Ansichten über die vieratomige Natur des Kohlenstoffs ausführlicher entwickelte, in einer Anmerkung¹⁾ angedeutet, daß ich mir schon damals eine Ansicht über diesen Gegenstand gebildet hatte, aber ich hatte es nicht für geeignet gehalten, diese Ansicht ausführlicher zu entwickeln.

Ich setze die betreffende Stelle aus der früheren Abhandlung hierher:

„Bei einer sehr großen Anzahl organischer Verbindungen kann eine solche ‚einfachste‘ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome angenommen werden. Andere enthalten so viel Kohlenstoffatome im Molecül, daß für sie eine dichtere Aneinanderlagerung des Kohlenstoffs angenommen werden muß.“

Dazu die Anmerkung:

„Man kann sich leicht davon überzeugen, daß die Formeln dieser Verbindungen durch die ‚nächst einfachste‘ Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome construiert werden können.“

Er fährt dann fort:

„Das Benzol z. B. und alle seine Abkömmlinge zeigen, ebenso wie die ihm homologen Kohlenwasserstoffe, einen solchen höheren Kohlenstoffgehalt, der diese Körper charakteristisch von allen dem Aethyl verwandten Substanzen unterscheidet.

„Das Naphtalin enthält noch mehr Kohlenstoff. Man muß in ihm den Kohlenstoff in noch mehr verdichteter Form, d. h. die einzelnen Atome noch enger aneinander gelagert annehmen.

„Vergleicht man diese kohlenstoffreicheren Kohlenwasserstoffe, das Benzol und seine Homologen und das Naphtalin mit den Kohlenwasserstoffen der Alkoholgruppe (dem Elayl und seinen Homologen), mit welchen sie in vieler Beziehung Analogien zeigen:

Aethylen	Propylen	Butylen	Amylen
$C_2 H_4$	$C_3 H_6$	$C_4 H_8$	$C_5 H_{10}$
	Benzol	Toluol	Xylol
	$C_6 H_6$	$C_7 H_8$	$C_8 H_{10}$
		Naphtalin	
		$C_{10} H_8$	

¹⁾ A. 106, 156; Band II, 117.

„Vergleicht man die Kohlenwasserstoffe der zweiten Reihe mit denen der ersten, so findet man, daß sie bei gleichem Wasserstoffgehalt 3 Atome Kohlenstoff mehr enthalten. Zwischen dem Naphtalin und dem Toluol findet dieselbe Beziehung statt. Es scheint demnach, als ob sich hier dieselbe Art der dichteren Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome wiederholte und als ob es drei Klassen von kohlenstoffhaltigen Verbindungen gäbe, die schon durch die Art der Lagerung der Kohlenstoffatome von einander unterschieden sind.“

Diese Auseinandersetzung beweist, daß Kekulé damals schon Betrachtungen über diese aromatischen Kohlenwasserstoffe mit „dichterer Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome“ angestellt, aber sie an einem Formelbeispiel zu veranschaulichen nicht versucht hatte.

Der Ableitung seiner Benzoltheorie schickt Kekulé noch einige Bemerkungen voraus, von denen ich die erste hierhersetze:

„Die meisten Chemiker, die seitdem über theoretische Fragen geschrieben haben, laßen diesen Gegenstand unberührt; einige erklären geradezu, die Zusammensetzung der aromatischen Verbindungen könne nicht aus der Theorie der Atomigkeit hergeleitet werden; andere nehmen die Existenz einer aus sechs Atomen Kohlenstoff gebildeten, sechsatomigen Gruppe an, aber sie suchen weder von der Verbindungsweise dieser Kohlenstoffatome, noch von dem Umstand Rechenschaft zu geben, daß die Gruppe sechs einatomige Atome zu binden vermag.“

Dies scheint mir insofern nicht zutreffend, als C o u p e r 1858 und L o s c h m i d t 1861 derartige Formulierungsversuche unternommen haben, worauf ich später eingehen werde.

Zunächst stellt Kekulé die Tatsachen zusammen, die man bei der Ermittlung der Konstitution der aromatischen Substanzen berücksichtigen müsse, und sagt:

1. Alle aromatischen Substanzen sind an Kohlenstoff verhältnißmäßig reicher als die analogen Fettkörper.

2. Unter den aromatischen Substanzen giebt es, ebenso wie unter den Fettkörpern, zahlreiche homologe Substanzen, d. h. solche, deren Zusammensetzungsdifferenz ausgedrückt werden kann durch: $n\text{CH}_2$.

3. Die einfachsten aromatischen Verbindungen enthalten mindestens sechs Atome Kohlenstoff. Bei tiefer eingreifenden Reactionen wird zwar häufig ein Theil des Kohlenstoffs eliminirt, aber das Hauptproduct ent-

hält mindestens sechs Atome Kohlenstoff (Benzol, Phenylalkohol, Pikrinsäure, Oxyphensäure, Anilin, Chinon, Chloranil etc.).

„Diese Thatsachen führen zu der Annahme, daß in allen aromatischen Substanzen ein und dieselbe Atomgruppe vorhanden ist, oder wenn man will, ein gemeinschaftlicher Kern enthalten ist, der aus sechs Kohlenstoffatomen besteht. Innerhalb dieses Kerns sind die Kohlenstoffatome, wenn ich so sagen darf, in dichter Aneinanderlagerung als in den Fettsubstanzen. An diesen Kern können sich dann weitere Kohlenstoffatome anlagern, und zwar in derselben Weise und nach denselben Gesetzen, wie dieß bei den Fettkörpern der Fall ist.

„Man muß sich also zunächst von der atomistischen Constitution dieses Kernes Rechenschaft geben. Dieß gelingt sehr leicht durch folgende Hypothese, die sich in so einfacher Weise aus der jetzt allgemein angenommenen Ansicht, der Kohlenstoff sei vieratomig, herleitet, daß eine ausführlichere Entwicklung kaum nöthig ist.

„Wenn sich mehrere Kohlenstoffatome mit einander verbinden, so kann dieß zunächst so geschehen, daß sich je *eine* Verwandtschaftseinheit des einen Atoms gegen *eine* Verwandtschaftseinheit des benachbarten Atoms bindet. So erklärt sich, wie ich früher gezeigt habe, die Homologie und überhaupt die Constitution der Fettkörper.

„Man kann weiter annehmen, daß sich mehrere Kohlenstoffatome so aneinander reihen, daß sie sich stets durch je zwei Verwandtschaftseinheiten binden. Man kann ferner annehmen, die Bindung erfolge *abwechselnd* durch je *eine* und durch je *zwei* Verwandtschaftseinheiten.

„Die erste und die letzte der erwähnten Ansichten könnten etwa durch die folgenden Perioden ausgedrückt werden:

$$\begin{array}{l} 1/1; \quad 1/1; \quad 1/1; \quad 1/1; \quad \text{etc.} \\ 1/1; \quad 2/2; \quad 1/1; \quad 2/2; \quad \text{etc. (1)} \end{array}$$

Dazu macht Kekulé die Anmerkung „(1) im Vorbeigehen sage ich, daß man bei Annahme einer Art Homologie nach diesem Symmetriegesetz eine Reihe von Substanzen erhielte, die sich untereinander durch $n\text{C}_2\text{H}_2$ unterscheiden. Man würde haben:

C_2H_2	Acetylen.
C_4H_4	Unbekannt.
C_6H_6	Benzol.
C_8H_8	Styrol.

Ich gebe diese Betrachtungen, ohne ihnen besondere Wichtigkeit beizulegen“ (Band II, 373).

In der Abhandlung führt er seine Darlegungen folgendermaßen weiter:

„Das erste Symmetriegesetz der Aneinanderlagerung der Kohlenstoffatome erklärt die Constitution der Fettkörper, das zweite führt zur Erklärung der Constitution der aromatischen Substanzen, oder wenigstens des Kernes, der allen diesen Substanzen gemeinsam ist.

„Nimmt man nämlich an: *sechs* Kohlenstoffatome seien nach diesem Symmetriegesetz aneinandergereiht, so erhält man eine Gruppe, die, wenn man sie als *offene Kette* betrachtet, noch *acht* nicht gesättigte Verwandtschaftseinheiten enthält:

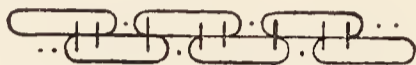


Fig. 1.

Macht man dann die weitere Annahme, die zwei Kohlenstoffatome, welche die Kette schließen, seien untereinander durch je eine Verwandtschaftseinheit gebunden, so hat man eine *geschlossene Kette* (1), die noch *sechs* freie Verwandtschaftseinheiten enthält (2):

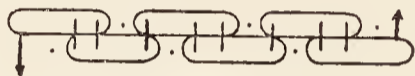


Fig. 2.

In Anm. (1) weist Kekulé darauf hin, daß man in der Gruppe der Fettkörper die Kohlenwasserstoffe der Aethylenreihe als geschlossene Ketten betrachten könne. „Es wurde so verständlich, daß das Aethylen das Anfangsglied dieser Reihe ist und der Kohlenwasserstoff CH_2 (Methylen) nicht existirt; denn es läßt sich nicht verstehen, daß zwei Affinitäten, die demselben Kohlenstoffatom angehören, sich miteinander sollten verbinden können.“

Da Kekulé den Sauerstoff als konstant zweiatomig ansah, so steht dieser Betrachtung das Kohlenoxyd im Wege, das Couper für die Annahme der Gradverwandtschaft des Kohlenstoffs als Beispiel wählte; vgl. S. 127.

Zwei Jahre später veröffentlichte Kekulé in seinem und dem Namen seines Assistenten und Schülers Swarts seine „Lücken“-Theorie zur Erklärung der Isomerie der Säuren der Itaconsäuregruppe, in denen Formeln mit zweiatomigem Kohlenstoff, sogenannte Lückenformeln, vorkommen; vgl. S. 252.

In Anm. (2) empfiehlt Kekulé die 1859 von ihm eingeführten graphischen Formeln zu verwenden, sie machten „die hier entwickelten Ansichten verständlicher“, „als es durch die Worte allein geschehen kann“. Er habe die frühere Form dieser Formeln beibehalten, von der er meint: „Diese Form ist mit kaum bemerkenswerthen Veränderungen von Wurtz angenommen worden (Leçons de philosophie chimique); sie scheint mir vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum Brown vorgeschlagenen Modificationen gewisse Vorzüge darzubieten.“ Der Tabelle, Band II, 382/83, die 32 Figuren graphischer Formeln enthält, habe ich Fig. 1 und Fig. 2 entnommen. Crum Brown (vgl. S. 291) und besonders Loschmidts (vgl. S. 298) graphische Formeln werde ich später eingehend besprechen. (A.)

„Von dieser *geschlossenen Kette*¹⁾ leiten sich alle die Substanzen ab, die man gewöhnlich als „aromatische Verbindungen“ bezeichnet. Die *offene Kette* kann vielleicht im Chinon, im Chloranil angenommen werden und den wenigen Substanzen, die zu diesen beiden in naher Beziehung stehen.“

Nach der Entwicklung der Grundhypothese zieht dann Kekulé die Folgerungen:

„Ich werde also in allen aromatischen Substanzen im eigentlichen Sinne des Wortes einen gemeinschaftlichen Kern annehmen, gebildet durch die geschlossene Kette: $C_6 A_6$ (worin A eine nicht gesättigte Affinität oder Verwandtschaftseinheit bezeichnet).

„Die sechs Verwandtschaftseinheiten dieses Kernes können durch sechs einatomige Elemente gesättigt werden, alle oder wenigstens zum Theil durch je eine Affinität, die einem zwei-, drei- oder vieratomigen Element angehört. In diesem letzteren Falle führen die mehratomigen Elemente nothwendigerweise andere Atome in die Verbindung ein und erzeugen eine oder mehrere mehr oder weniger lange Seitenketten.“

Soweit die erste Fassung der Theorie, nach der Kekulé dazu übergeht, die verschiedenen Arten der Sättigung der sechs Verwandtschaftseinheiten des Kernes zu untersuchen:

„I. *Einatomige Radicale*. — Wenn die sechs Verwandtschaftseinheiten des Kernes durch Wasserstoff gesättigt sind, so hat man das Benzol. In ihm kann der Wasserstoff theilweise oder ganz durch Chlor, Brom oder Jod vertreten werden.

„Die Theorie verlangt, daß nur eine Modification von Monochlor- und von Pentachlorbenzol existiren kann, aber mehrere isomere (wahrscheinlich drei) für die di-, tri- und tetrachlorirten Benzole (Fig. 3, 4, und 5).

Auf der graphischen Formel, Fig. 4, beruht eine Betrachtung, die Kekulé über die Festigkeit der Bindung des Chlors im Monochlorbenzol anstellt:

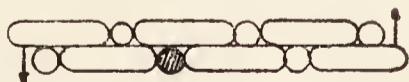


Fig. 4. Monochlorbenzol.

¹⁾ Wenn sich Kekulé nach seiner eigenen Angabe schon sieben Jahre vor der Veröffentlichung seiner Abhandlung „Sur la constitution des substances aromatiques“ auf Grund der Annahme der Vieratomigkeit des Kohlenstoffs mit Betrachtungen über den Bau aromatischer Kohlenwasserstoffe beschäftigt hat, so ist

„In diesen Chlorsubstitutionsproducten befindet sich das Chlor in sehr inniger Verbindung mit Kohlenstoff, es ist sozusagen von Kohlenstoff umgeben; dieß erklärt die bemerkenswerthe Beständigkeit dieser Verbindungen.“

Seine weiteren Ausführungen schließen mit der Bemerkung, daß das Chlor viel schwieriger reagiert, wenn es sich sozusagen im Inneren der Kette befindet.

II. *Zweiatomige Elemente.* — Kekulé leitet für Phenol, Oxyphenensäure, d. i. Benzcatechin und Pyrogallussäure, die Formeln Fig. 6, 7 und 8 ab. Die Beständigkeit des Phenols sieht Kekulé wie bei dem Chlorbenzol in der Lage der ΘH -Gruppe, die man durch geeignete Reagentien durch Chlor ersetzen kann.

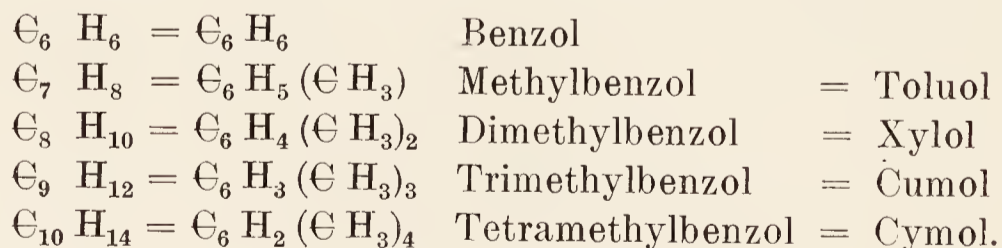
III. *Dreiatomige Elemente.* — Für Amidobenzol (Anilin), Diamidobenzol, Triamidobenzol leitet Kekulé die Formeln Fig. 9, 10 und 11 ab. Statt diese Verbindungen auf den Typus Ammoniak zu beziehen, hält es Kekulé für zweckmäßiger, sie als Amidosubstitutionsprodukte aufzufassen, wie das G r i e s s schon vor längerer Zeit vorgeschlagen habe.

Für die Nitrosubstitutionsprodukte des Benzols erörtert Kekulé verschiedene Möglichkeiten. Den Stickstoff fünfatomig anzunehmen, wie das von vielen Chemikern in neuerer Zeit geschehe, könne er sich bis jetzt nicht entschließen. Er nimmt daher in der $\text{N}\Theta_2$ -Gruppe die beiden Sauerstoffatome untereinander gebunden an (Fig. 32).

Den größten Raum in der Abhandlung nimmt der IV. Abschnitt ein, den er in acht Unterabschnitte einteilt:

IV. *Vieratomige Elemente.* — Diejenigen Benzolderivate, in welchen eine oder mehrere Verwandtschaftseinheiten des Kerns C_6 durch Kohlenstoff gesättigt sind, verdienen eine ausführlichere Betrachtung.

1. *Homologe des Benzols.* — Kekulé stellt folgende Reihe auf:



ihm der Gedanke, im Benzol eine geschlossene Kette von sechs abwechselnd einfach und doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen anzunehmen, doch erst in Gent gekommen; vgl. seine am 11. März 1890 in Berlin bei der Feier des 25jährigen Bestehens der Benzoltheorie gehaltene Rede (Band II, S. 942).

Die bemerkenswerte Arbeit von Fittig und Tollens¹⁾ habe die wahre Konstitution dieser Kohlenwasserstoffe bewiesen. Gerade wie für die Chlorderivate sähe die Theorie für die Substanzen (Xylol, Cumol, Cymol) die Existenz isomerer Modifikationen voraus. Die Ursache der Isomerie sei die verschiedene relative Stellung der Seitenketten²⁾.

Eine zweite Art isomerer Modifikationen entstehe durch Verlängerung der Seitenkette. Das von Fittig und Tollens dargestellte Aethylbenzol sei isomer mit Dimethylbenzol (Xylol). „Man sieht leicht, daß das Dimethylbenzol zum Aethylbenzol in ähnlicher Beziehung steht wie das Dimethylamin zum Aethylamin, und man kann sich daher nicht darüber wundern, daß beide Körper selbst in ihren physikalischen Eigenschaften verschieden sind (Siedepunkten etc.).“

In einer Anmerkung zu diesem Vergleich spricht sich Kekulé in sehr eigentümlicher Weise über die Isomerie der Propylalkohole und über die „additionellen Alkohole“ von Wurtz aus. Ich verschiebe die Erörterung über diese Punkte auf die Behandlung der ein Jahr später erschienenen Annalen-Abhandlung Kekulés „*Untersuchungen über aromatische Verbindungen*“, die ohne Aenderung des Sinnes in demselben Zusammenhang dieselbe Anmerkung bringt.

2. *Chlorderivate*. — Der Betrachtung der gechlorten Toluole, die Kekulé als Beispiel wählt, schickt er folgende Bemerkung voraus: „Wenn man die Umwandlungen der aromatischen Substanzen vom allgemeinen Gesichtspunkt aus zusammenfaßt, so kommt man zu dem Schluß, daß bei allen Körpern, welche kohlenstoffhaltige Seitenketten enthalten, die meisten Metamorphosen vorzugsweise in diesen Seitenketten stattfinden. Die Substitutionen jedoch finden häufig in der Hauptkette statt, und die Substitutionen durch die Gruppe $\text{N}\Theta_2$ scheinen sogar vorzugsweise in diesem Kern zu erfolgen.“

Er vergleicht dann das Chlortoluol, dessen Chloratom mit dem Kern verbunden ist mit dem Chlortoluol, das ein Chloratom in der

1) „Ueber die Synthese der Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe“: A. **131**, 303 (19. 8. 1864).

2) In dem Bericht über Kekulés Abhandlung in der Z. f. Ch. N. F. **1**, 176—184 (1865), den wahrscheinlich Fittig verfaßte, macht dieser in einer Anmerkung, S. 180 darauf aufmerksam, daß das Cumol nicht Trimethylbenzol, sondern Propylbenzol sei, weil es bei der Oxydation Benzoësäure liefere. (Vgl. Abel, A. **63**, 316 (1847)), während Cymol „Propyl-Benzyl“ zu sein scheine, da es bei der Oxydation in Terephthalsäure übergehe.

Seitenkette enthält. Im ersten Fall hat man eine Substanz von der Beständigkeit des Chlorbenzols, im zweiten Fall eine isomere Verbindung, die dieselben Doppelzersetzungen, wie das Chlormethyl zeigen wird. Beide Modifikationen können sich aus dem Toluol bei der Einwirkung von Chlor bilden, die zweite Modifikation sollte sich aus Benzylalkohol erhalten lassen, die erste aus Cressol durch Phosphorpentachlorid.

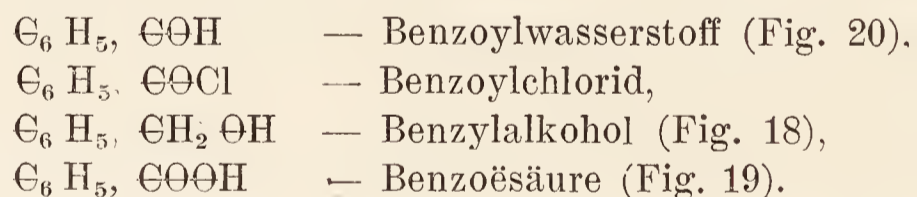
Das Benzylchlorid wirkt wie das Chlormethyl auf Ammoniak, wobei drei Basen entstehen, von denen das Benzylamin mit dem Toluidin isomer ist.

Kekulé weist dann noch auf die anderen isomeren Chlortoluole hin, die die Theorie anzeige und schließt diesen Absatz mit folgender Bemerkung: „Ich muß außerdem beifügen, daß die beiden Modificationen des einfachgechlorten Toluols, wie überhaupt alle ähnlichen Körper, während der Reaction eine Umlagerung der Atome innerhalb des Moleküls erleiden können, so daß sich also eine gegebene Substanz in gewissen Reactionsbedingungen genau so verhalten kann, wie es ein mit ihr isomerer Körper thun würde.“

3. *Homologe des Phenols.* — Kekulé hält kaum für nötig auf diese Homologen einzugehen, da sie genau derselben Ordnung sind wie die Homologien der Kohlenwasserstoffe $C_n H_{2n-6}$. Er stellt Cressol und Phenol mit Benzol und Toluol in Parallele.

Creosot und Guajacol haben wahrscheinlich eine analoge Konstitution. Die Isomerie von Cressol und Benzylalkohol sei leicht einzusehen, wie sich in der Folge zeigen werde.

4. *Benzoëgruppe.* — Die Beziehungen der Benzoyl- und Benzylverbindungen zum Toluol erläutert Kekulé durch folgende Formeln:



Jetzt sähe man, daß die Isomerie von Cressol und Benzylalkohol darin bestehe, daß bei ersterem die ΘH -Gruppe sich in der Hauptkette, bei letzterem in der Seitenkette befände.

Nach der Theorie könne weder eine der Benzoësäure homologe Säure, noch ein wahrer dem Benzylalkohol homologer Alkohol mit weniger als 7 Kohlenstoffatomen im Molekül existieren¹⁾.

¹⁾ In dem Bericht über Kekulé's Abhandlung in der Z. f. Ch. N. F. 1, 176—184

5. *Oxybenzoësäuren* etc. — Durch Ersatz von 1, 2 oder 3 Wasserstoffatomen des Kerns durch die ΘH -Gruppe leiten sich von der Benzoësäure die Oxybenzoësäure, die Protocatechussäure und die Gallussäure ab, die zur Benzoësäure in derselben Beziehung stehen wie das Phenol, die Oxyphensäure und Pyrogallussäure zum Benzol:

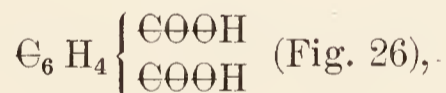
(Fig. 19) Benzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\Theta_2\text{H}$;	$\text{C}_6\text{H}_5\text{H}$	Benzol
(Fig. 21) Oxybenzoësäure	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \Theta\text{H} \cdot \text{C}\Theta_2\text{H}$;	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \Theta\text{H}$	Phenol
(Fig. 22) Protocatechussäure	$\text{C}_6\text{H}_3 (\Theta\text{H})_2 \cdot \text{C}\Theta_2\text{H}$;	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\Theta\text{H})_2$	Oxyphensäure
(Fig. 23) Gallussäure	$\text{C}_6\text{H}_2 (\Theta\text{H})_3 \cdot \text{CO}_2\text{H}$;	$\text{C}_6\text{H}_3 \cdot (\Theta\text{H})_3$	Pyrogallussäure

Was die Isomerie der Oxybenzoësäure, Paraoxybenzoësäure und Salicylsäure beträfe, so beruhe sie auf der verschiedenen Stellung der ΘH -Gruppe in Bezug auf die $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ -Gruppe.

6. *Homologe der Benzoësäure*. — Die Toluylsäure stehe zum Toluol in derselben Beziehung, wie die Benzoësäure zum Benzol. In der Alphan-toluylsäure sei das Radikal $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ in die Seitenkette des Toluols eingetreten. Man könnte sagen, die Toluylsäure ist Methyl-phenyl-ameisensäure, die Alphan-toluylsäure dagegen Phenyl-essigsäure:

$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{C}\Theta_2\text{H}$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}\text{H}_2 \cdot \text{C}\Theta\Theta\text{H}$
Toluylsäure (Fig. 24)	Alphan-toluylsäure (Fig. 25).

7. *Phthalsäure und Terephthalsäure*. — Findet sich die Seitenkette $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ zweimal in Verbindung mit dem Kern C_6 , so hat man die Formel der Phthalsäuren:



die sich durch die relative Stellung der Seitenketten unterscheiden.

8. *Oxydationsprodukte*. — An Beispielen erläutert Kekulé die Bedeutung der Oxydation aromatischer Substanzen für die Ermittlung der Zahl der Seitenketten: Toluol und Aethylbenzol geben Benzoësäure, sie enthalten wie diese eine Seitenkette. Dimethylbenzol (Xylol) gibt Terephthalsäure, oxydiert man Trimethylbenzol (Cumol), so würde eine dreibasische Säure $\text{C}^9\text{H}^6\Theta^6$ entstehen, die dreimal die Seitenkette $\text{C}\Theta\Theta\text{H}$ enthält.

(1865) weist Fittig — Seite 183 — in einer Anm. auf die Säure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ von Froehde und von Church hin.

Die Alphetoluylsäure gibt oxydiert Benzoësäure, die isomere Toluylsäure wahrscheinlich Terephthalsäure.

Den Schluß bildet eine Betrachtung über die rationellen Formeln und die Nomenklatur der aromatischen Substanzen. Seither habe man mehr die Analogien zwischen den Fettkörpern und aromatischen Substanzen berücksichtigt und sie durch die Bezeichnungen und die rationellen Formeln hervorzuheben gesucht. Die neue Theorie hebe mehr die Verschiedenheiten zwischen beiden Körperklassen hervor, ohne die Analogien zu vernachlässigen.

In den Formeln könne man alle Metamorphosen, die sich am Kern vollziehen, als Substitution schreiben, während man sich der typischen Schreibweise bedienen könne, um die in der Seitenkette stattfindenden Metamorphosen auszudrücken.

Charakteristisch für Kekulés Art ist die abschließende Ausführung: „Je ne dirai rien sur les principes que l'on pourrait suivre en formant les noms. Il est toujours aisé de trouver des noms qui expriment une idée donnée, mais tant qu'on n'est pas d'accord sur les idées, il serait prématuré d'insister sur les noms.“

Ich habe Seite 281 Anm. 2) und Seite 282 Anm. 1) zwei Anmerkungen von Fittig zu dem wahrscheinlich von ihm verfaßten Bericht in der Zeitschrift für Chemie über Kekulés Abhandlung mitgeteilt. Dagegen wendet sich Kekulé in einem Brief vom 12. April 1865 an seinen ihm befreundeten Kollegen Hübner, den damaligen Herausgeber der Zeitschrift für Chemie, „damit“ er „nicht von wenig erfahrenen Lesern allzu großer Unkenntniß beschuldigt werde“. Dieser Brief ist in der Z. f. Ch. N. F. 1, 277—280 (1865) veröffentlicht als

„Ergänzende Bemerkungen zur Notiz ‚Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen.‘ Von Aug. Kekulé. (Band II S. 384.)

Zunächst beweist Kekulé, daß er die Literatur der zu jener Zeit bekannten aromatischen Kohlenwasserstoffe gründlich kennt. Von den Homologen des Benzols hat er in seiner Abhandlung nur die methylierten Benzole zusammengestellt, die als Produkte der trockenen Destillation von Harz, Holz und Steinkohle auftreten und mit den von Kekulé verwendeten Namen belegt worden waren. In Betreff des Cumols aus Cuminsäure und des Cymols aus römisch-Kümmelöl sei er derselben Ansicht wie Fittig; er halte das Cumol für Propylbenzol, das Cymol

für Propyl-methylbenzol, weil das erste durch Oxydation Benzoësäure, das zweite Toluylsäure und Terephthalsäure liefere und ebenfalls in naher Beziehung zum Cuminaldehyd stehe.

Diese Auffassung der beiden Kohlenwasserstoffe würde auch durch Siedepunktregelmäßigkeiten gestützt, die er in einer Tabelle veranschaulicht und daraus folgende Gesetze ableitet:

„1. Jedes in das Benzol eintretende Methyl erhöht den Siedepunkt um etwa 29° .

„2. Verlängerung der Seitenkette um CH_2 bewirkt, wie bei vielen homologen Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper, eine Siedepunktserhöhung von annähernd $19\text{—}20^{\circ}$.“

Dann stellt Kekulé die Reihe der der Theorie nach möglichen Modifikationen von Xylol, Cumol und Cymol, die der Steinkohlenteer enthalten könnte, mit den Siedepunkten zusammen, und schließt daraus, daß sie durch Destillation nicht zu trennen seien. Wahrscheinlich enthielte aber der Steinkohlenteer nach verschiedenen theoretischen Betrachtungen nur Methyl-derivate des Benzols.

Was die zweite Anmerkung Fittigs angehe, so sei ihm die Literatur über die Säure $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$ wohl bekannt, aber er glaube nicht an ihre Existenz, sondern sei geneigt, sie für unreine Benzoësäure zu halten.

Die ein Jahr später erschienene Abhandlung Kekulés

„*Untersuchungen über aromatische Verbindungen*¹⁾“

hat L a d e n b u r g ebenfalls (vgl. S. 113 Anm. 2) in Nr. 145 von Ostwalds Klassikern herausgegeben und erläutert. Den ersten Abschnitt dieser Schrift bildet die Benzoltheorie, größtenteils eine Uebersetzung der französischen Abhandlung. Ich werde daher nur die Zusätze Kekulés und einige Einwände gegen seine Ausführungen zu erörtern haben. Dagegen bespreche ich die von Kekulé und G l a s e r im Jahre 1865 ausgeführten Experimental-Untersuchungen, die sich an das erste Kapitel „über die Constitution der aromatischen Verbindungen“ reihen, im Zusammenhang mit den anderen von Kekulé und seinen Schülern in den Jahren 1865 bis 1867 ausgeführten Arbeiten über Benzolabkömmlinge.

Ich gehe nunmehr zu den Zusätzen und Aenderungen Kekulés im ersten Teil seiner Annalenabhandlung über.

¹⁾ A. 137, 129—196 (8. 2. 1866); Band II S. 401.

In einer Anmerkung zur Ableitung seiner Benzolformel äußert Kekulé, daß ein aus Fettkörpern wie C_6H_{12} , C_3H_6 oder C_3H_4 dargestellter Kohlenwasserstoff C_6H_6 mit Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein würde. Offenbar sei es, wenn überhaupt möglich, jedenfalls sehr schwierig, die Verdichtung der Kohlenstoffverbindungen hervorzubringen, die den Kern der aromatischen Verbindungen kennzeichnet. Aus Mesitylen habe Fittig durch Oxydation keine aromatische Verbindung, sondern nur Essigsäure erhalten. Diese Andeutungen mögen hier genügen. Denn ich werde mit einer eingehenden Erörterung dieser Anmerkung die ein Jahr später erschienene Abhandlung Kekulé's über die „*Constitution des Mesitylens, neue graphische Formeln und atomistische Modelle*“ einleiten; vgl. S. 349.

Die in der französischen Abhandlung zu den beiden Symmetriegesetzen — Seite 277 — aufgestellte Art von Homologie der Kohlenwasserstoffe, die sich durch nC_2H_2 unterscheiden, bleibt in der deutschen Abhandlung weg. Sie hatte für Kekulé insofern ihre Bedeutung verloren, als sich das Benzol, wie in der vorher besprochenen Anmerkung, durch die eigenartige Bindung seiner Kohlenstoffatome von den vorhergehenden Gliedern der Reihe grundsätzlich unterscheidet.

Wie in der französischen, so empfiehlt Kekulé auch in der deutschen Abhandlung seine graphischen Formeln, die ihm Vorzüge darzubieten scheinen vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum Brown vorgeschlagenen Modifikationen. Die Besprechung der Loschmidt'schen graphischen Formeln, die einen größeren Raum beansprucht, verschiebe ich auf den Schluß dieses Abschnittes (S. 297). Dagegen werden uns vorher die graphischen Formeln von Crum Brown begegnen bei der Besprechung von Kekulé's Anmerkung über die Isomerie der Alkohole (S. 291).

Bei der Ableitung der aromatischen Substanzen durch Sättigen der sechs Affinitäten des Benzolkerns erweitert Kekulé die Ausführungen der französischen Abhandlung durch folgenden Satz:

„Ein Sättigen zweier Verwandtschaftseinheiten des Kerns durch ein Atom eines zweiatomigen Elements, oder ein Sättigen dreier Verwandtschaftseinheiten durch ein Atom eines dreiatomigen Elements, ist der Theorie noch nicht möglich.“ (Band II, 406.)

Eingehender als in der französischen Abhandlung behandelt Kekulé in dem Abschnitt

I. *Einatomige Elemente* — die Isomeriefrage auf folgender Grundlage: „Nimmt man vorläufig an, die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die Plätze des Kerns C_6A_6 , welche im Benzol durch Wasserstoff eingenommen werden, seien gleichwerthig (eine Annahme, die im folgenden Abschnitt dieser Mittheilungen“ — Band II, 423 — „näher besprochen werden soll), so ist, der Theorie nach, für das Monochlorbenzol und für das Pentachlorbenzol nur *eine* Modification möglich; das Bi-, Tri- und Tetrachlorbenzol dagegen können in verschiedenen (in drei) isomeren Modificationen existiren.“ (Band II, 407.)

Dieser wichtige Satz der Benzoltheorie ist später von Körner¹⁾ und von Ladenburg²⁾ experimentell streng bewiesen worden.

II. *Zweiatomige Elemente.* — Wie in der französischen Abhandlung werden hier die Phenole besprochen. Mittlerweile waren in Kekulé's Laboratorium von Körner³⁾ und von August Mayer⁴⁾ Versuche über Ersatz von ΘH einerseits durch Brom mittels PBr_5 und andererseits Ersatz von Br und J in Brom- und Jodphenol durch Hydroxyl ausgeführt worden.

Veranlaßt durch diese Versuche erweitert Kekulé in einer Anmerkung seine in der französischen Abhandlung angestellten Betrachtungen über die Beständigkeit des Chlorbenzols — S. 288 — und untersucht die mehr oder weniger große Beständigkeit der chlor- oder bromhaltigen Kohlenstoffverbindungen überhaupt, die „wesentlich, aber nicht ausschließlich“ durch die Stellung bedingt werde, welche das Chlor in bezug auf die Kohlenstoffatome einnimmt. „Ist das Chlor nur indirect an Kohlenstoff gebunden, so ist die Verbindung ausnehmend zersetzbar (essigsäures Chlor⁵⁾ u. s. w.); steht es dagegen mit dem Kohlenstoff in directer Verbindung, so ist die Substanz beständiger. Sie zeigt dann verhältnißmäßig leicht doppelte Zersetzung, wenn das Chlor durch eine die Kohlenstoffkette abschließende Affinität gebunden wird... Die Chloride der Alkoholradicale sind beständiger, wie die der Säureradicalen, weil in den ersteren der Wasserstoff die Anziehung der dem Chlor be-

1) Vgl. Wilhelm Körner. Ein Gedenkblatt: B. 59, A. 90 (1926).

2) B. 2, 272 (1869).

3) A. 137, 197 (8. 2. 1866).

4) A. 137, 219 (8. 2. 1866).

5) Gemeint ist das von Schützenberger, A. 120, 113 (1861) beschriebene Einwirkungsprodukt von Cl_2O auf Essigsäureanhydrid, CH_3COOCl , das jedoch nach Aronheim, B. 12, 26 (1874) ein Gemisch beider Komponenten ist.

nachbarten Kohlenstoffatome unterstützt, während der Sauerstoff der Säureradicale diese Anziehung im Gegentheil abschwächt.“

Er vergleicht dann die Beständigkeit des Chlor- und Brombenzols mit der des Brom- und Jodphenols und sagt: „Bei Substanzen der Art muß sich aber der Einfluß etwa vorhandenen Sauerstoffs immer noch geltend machen, und daher kommt es wohl, daß das Monobromphenol und das Monojodphenol in Bedingungen zersetzt werden“ — durch Kalihydrat —, „unter welchen das Monobrombenzol und das Monojodbenzol noch unverändert bleiben.“ (Band II, 408 Anm. 3).

Derartigen Betrachtungen Kekulé's über die intramolekulare Beeinflussung der nicht unmittelbar miteinander verbundenen Atome innerhalb eines Moleküls werden wir wieder begegnen bei seinem Versuch, den chemischen Ort der Bromatome in den Brombenzolen zu bestimmen. (Vgl. S. 315.)

III. *Dreiatomige Elemente.* — Wie in der französischen Abhandlung werden erst die Amidosubstitutionsprodukte, dann die Nitroderivate erörtert. Bei Besprechung der Konstitution der NO_2 -Gruppe aber erwähnt Kekulé, daß in neuerer Zeit viele Chemiker den Stickstoff fünfatomig annehmen, wozu er sich nicht entschließen könnte, gestützt auf zahlreiche Argumente, die er gelegentlich zusammenzustellen beabsichtige.

IV. *Vieratomige Elemente.* — 1. *Homologe des Benzols.* — Gegenüber der französischen Abhandlung sind hier einige Erweiterungen hervorzuheben, veranlaßt durch die weiter oben — S. 284 — besprochene Auseinandersetzung mit Fittig. Der Uebersicht über die Homologen des Benzols geht der Satz voraus:

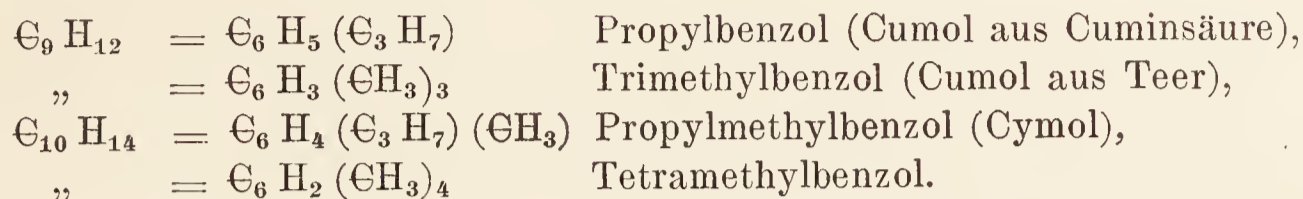
„Es sind dieß die schon seit lange aus dem Steinkohlentheer oder aus anderen Producten der trockenen Destillation abgeschiedenen Kohlenwasserstoffe: Toluol, Xylol und Cumol.“ (Band II, 410.)

In der darauffolgenden Tabelle ist jetzt bei Tetramethylbenzol der Name Cymol weggeblieben. Die Isomerie der Methylbenzole wird mit der der Chlorbenzole in Parallele gesetzt; bestimmter wie in der französischen Abhandlung heißt es jetzt:

„Der Theorie nach ist nur Ein Benzol und nur Eine Modification des Methylbenzols möglich; für die drei folgenden Glieder dagegen sind je drei isomere Modificationen denkbar, deren Verschiedenheit durch die relative Stellung der Seitenketten veranlaßt wird.“

Bei der zweiten Kategorie isomerer Modifikationen wird jetzt dem

Aethylbenzol das Cumol aus Cuminsäure und das Cymol aus Römisch-Kümmelöl zugefügt¹⁾. Die Isomerie dieser beiden Kohlenwasserstoffe mit den entsprechenden Methylbenzolen wird durch folgende Zusammenstellung erläutert:



Eingehender als in der französischen Abhandlung setzt Kekulé dann noch einmal die beiden Arten der Homologie der Benzolkohlenwasserstoffe auseinander, für die er die allgemeine Formel „ $C_n H_{2n-6}$ [oder rationeller $C_6 H_{6-m} (C_n H_{2n+1})_m$]“ aufstellt. Ob man die durch Vermehrung einer Seitenkette oder die durch eine Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Derivate als die „wahren“ oder „eigentlichen“ Homologe des Benzols bezeichnen soll, sei eine müßige Frage. Sicher scheint ihm nur, „daß in Bezug auf atomistische Constitution die durch Verlängerung einer Seitenkette entstehenden Kohlenwasserstoffe unter einander in derselben Beziehung stehen, wie diejenigen Substanzen aus der Klasse der Fettkörper, die man gewöhnlich also homolog bezeichnet¹⁾.“

Die Darlegung der Isomerie der Benzolkohlenwasserstoffe benutzt Kekulé, um in der französischen und ebenso in der deutschen Abhandlung in einer Anmerkung seine Ansichten „über die Isomerie der Alkohole und über die wahrscheinliche Constitution der verschiedenen Arten von Pseudoalkoholen anzuknüpfen, die in der letzten Zeit die Aufmerksamkeit der Chemiker in so hohem Grade in Anspruch genommen haben“. In der deutschen Abhandlung reiht er daran noch Aeußerungen über die Isomerie der fetten Säuren und über die dreibasische Ameisensäure. (Band II, 412.)

Die ganze Anmerkung hat mit der Konstitution der aromatischen Substanzen kaum etwas zu tun, so daß ich sie unbeachtet lassen könnte, wenn nicht Kekulé bei der Veranschaulichung der Isomerie der Propyl-

¹⁾ In einer ausführlichen Anmerkung wiederholt dann Kekulé die Betrachtungen, mit denen er die Fittig'schen Vorhalte widerlegt hatte — S. 284 — An der Hand der damals von ihm aufgestellten Tabelle, die außer den Namen und Formeln auch die Siedepunkte der homologen und isomeren Benzolkohlenwasserstoffe enthält, leitet er die beiden Siedepunktsgesetze ab; vgl. S. 285.

alkohole durch graphische Formeln ein merkwürdiger Irrtum unterlaufen wäre, den ich im Nachfolgenden erörtern muß.

Kekulé sagt: „Für die normalen Alkohole kann man wohl kaum von der Existenz eines Alkoholradicales im anderen sprechen. Der Propylalkohol z. B. ist weder methylierter Aethylalkohol noch äthylirter Methylalkohol, noch dimethylierter Methylalkohol. Die eine dieser Auffassungen hat genau eben so viel Berechtigung wie die andere, es ist eben der normale Alkohol von 3 Atom Kohlenstoff, d. h. Tritylalkohol.“

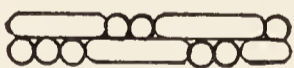
Dazu ist zu bemerken, daß man den Ausdruck „dimethylierter Methylalkohol“ hier wohl so zu verstehen hat, daß er einen Methylalkohol bezeichnet, bei dem erst ein Methyl und dann in dieses ein Methyl eingetreten ist.

Was den Namen Tritylalkohol betrifft, so ist mir hier das Radikal *Trityl* zum erstenmal begegnet, das in der vierten Auflage von Beilsteins Handbuch¹⁾ eine fröhliche Urständ erlebt hat, freilich in einer ganz anderen Bedeutung, als Abkürzung von Triphenylmethyl, wobei ich das „h“ vermisste.

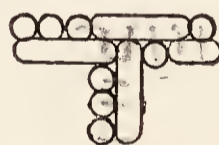
Auf Tritylalkohol folgt die Auseinandersetzung:

„Die Theorie der Atomigkeit deutet übrigens eine Kategorie von Alkoholen an, deren Constitution durch die eben benutzten Namen ausgedrückt werden könnte; es sind dieß gerade die Pseudoalkohole, deren Existenz Kolbe's²⁾ Scharfsinn schon vor längerer Zeit vorausgesehen hat. Die Verschiedenheit, die zwischen der Constitution dieser Pseudoalkohole und der der normalen Alkohole stattfindet, ist wohl aus Tafel II, Fig. 27 und 28 (Band II, 453) hinlänglich verständlich.“

Ich entnehme die Figuren der Tafel II (Band II, 453):



27. Propylalkohol



28. Methyl-Aethylalkohol

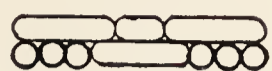
Dazu bemerkt Kekulé:

„Mit diesen Pseudoalkoholen darf übrigens eine andere Kategorie isomerer Alkohole nicht verwechselt werden; die nämlich, die bei Reduktion der Acetone gebildet werden und die offenbar zu den Acetonen selbst in naher Beziehung stehen (Tafel II, Fig. 29, 30).“

¹⁾ Band V, 715 (1922).

²⁾ A. 113, 305 (1. 3. 1860); 132, 102 (21. 10. 1864), vgl. Anm. S. 103; dort schlägt Kolbe die Carbinolnomenklatur für die Alkohole vor.

Ich entnehme auch diese beiden Fig. der Tafel II:



29. Aceton



30. Acetonalkohol

Kekulé übersah merkwürdigerweise die Identität der Formeln 28 und 30¹⁾.

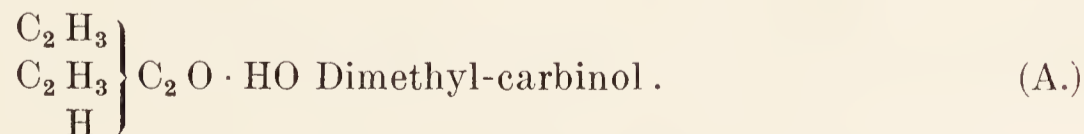
Auf diesen Irrtum wies *Ladenburg* in der von ihm in *Ostwalds* Klassikern der exakten Wissenschaften herausgegebenen deutschen Abhandlung Nr. 145 Anmerkung¹⁰⁾ S. 89 hin:

„Hier ist einer der wenigen Irrtümer der Abhandlung zu verzeichnen. Dimethylirter Methylalkohol ist nämlich identisch mit Nr. 28, d. h. mit *Kekulé's* Methyläthylalkohol und mit Nr. 30: Acetonalkohol. Daß *Kekulé* den letzteren als verschieden von *Kolbes* Pseudoalkoholen bezeichnet, kann nur als Flüchtighkeitsfehler bezeichnet werden, da *Kolbe* ausdrücklich erklärt hatte, daß der 2fach methylirte Alkohol durch Oxydation Aceton liefern müßte.“

Dem kann ich nicht beipflichten. *Kekulé* hat nicht nur in seiner französischen Abhandlung diesen Irrtum begangen, sondern auch in seiner ein Jahr später verfaßten *Annalen*-Abhandlung. Da ist doch wohl bei einem so gewissenhaften Gelehrten, wie *Kekulé*, von „*Flüchtigkeit*“ keine Rede. Ich stimme vielmehr *Alexander Crum Brown* zu, der sofort darauf aufmerksam machte, daß dieser Irrtum *Kekulé's* durch seine graphischen Formeln verursacht sei, die ihm eine Verschiedenheit der Fig. 28 und 30 vorgetäuscht haben, die in der Tat nicht bestand²⁾. Der Irrtum wäre ausgeschlossen gewesen bei Verwendung der von ihm 1861 empfohlenen graphischen Formel, auf die, wie S. 278, Anm. 2 und S. 286 berichtet, *Kekulé* ablehnend hingewiesen hatte.

Ich muß daher auf *Crum Brown's* graphische Formeln eingehen und sie *Kekulé's* Formeln gegenüberstellen. Bei *Kekulé's* gra-

¹⁾ l. c. 104 gibt *Kolbe* für den sekundären Propylalkohol die folgende, von dem zugehörigen Namen begleitete Formel:



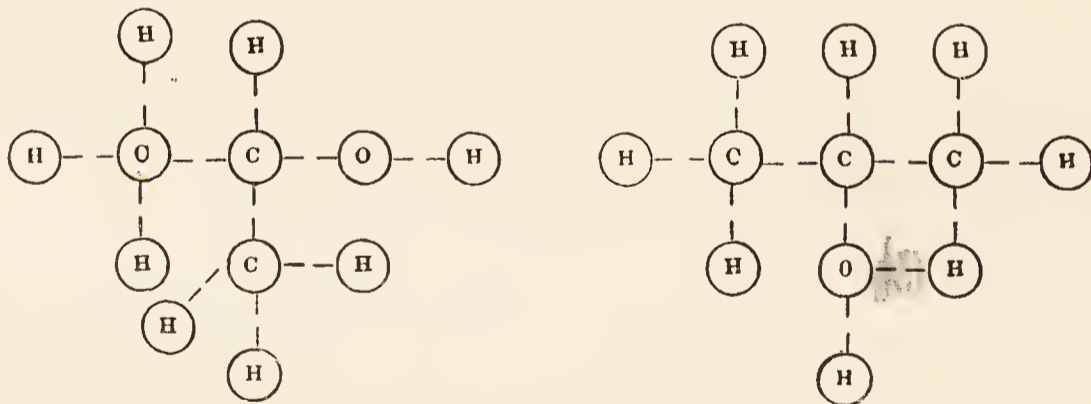
²⁾ On the Use of Graphic Representations of Chemical Formula. By Dr. A. Crum Brown: Proc. Roy. Soc. Edinburgh **23**, 428 (3. 4. 1865).



Abb. 61. Alexander Crum Brown.

phischen Formeln berühren sich auch Zeichen der Atome, die nicht miteinander in Bindung gedacht werden, während das bei Crum Browns graphischen Formeln nicht der Fall ist. Denn Crum Brown stellt die Atome aller Elemente durch gleich große Kreise dar, in die er die Atomzeichen schrieb und die er mit ein, zwei, drei oder vier gleichlangen Strichen versah je nach der Atomigkeit. Die Formel des sekundären Propylalkohols oder Acetonalkohols sieht daher für Fig. 28 und 30 folgendermaßen aus (siehe die untenstehenden Fig.):

Kekulé scheint diese Mitteilung Crum Browns, die bereits ein Vierteljahr nach der französischen Abhandlung erschienen ist, nicht gekannt zu haben, sonst hätte er sie wohl in seiner dreiviertel Jahr später erschienenen deutschen Annalen-Abhandlung berücksichtigt. Auch Ladenburg ist 1914 offenbar Crum Browns Abhandlung nicht bekannt gewesen.



Dagegen trat in England Frankland für Crum Browns graphische Formeln ein, die er in seinem Buche „*Lecture notes for chemical students: embracing mineral and organic chemistry*“¹⁾ ausgiebig anwendete. In der Vorrede sagte er, Seite V, darüber:

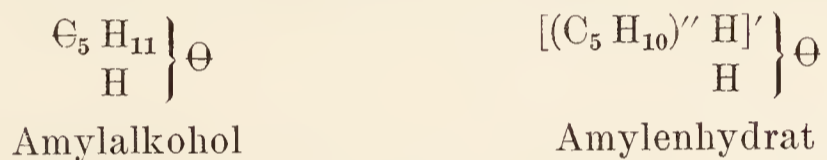
¹⁾ London. John van Voorst. 1866.

„To illustrate important constitutional formulae, I have extensively adopted the graphic notation of C r u m B r o w n, which appears to me to possess several important advantages over that first proposed by K e k u l é. Graphic notation affords most valuable aid to the teacher in rendering intelligible the constitution of chemical compounds, especially when it is supplemented by what may be called the glyptic formulae of H o f m a n n.“

Beiläufig bemerkt kann man aus F r a n k l a n d s Buch entnehmen, daß er im Gegensatz zu seinem Freunde K o l b e die Valenztheorie Kekulés angenommen hatte.

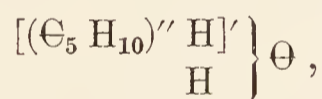
Ich kehre zu Kekulés Anmerkung zurück:

Im Anschluß an die sogenannten Pseudoalkohole und die Acetonalkohole bespricht Kekulé die *additionellen Alkohole*, die W u r t z entdeckt und als Hydrate ungesättigter Fettkohlenwasserstoffe aufgefaßt und ihnen Namen wie Amylenhydrat gegeben hatte. W u r t z legte dem Amylalkohol und dem Amylenhydrat folgende Formeln bei



und sagt:

„Diese Anschauungsweise ist ausgedrückt durch die Formel



welche begreifen läßt, daß das Amylenhydrat nicht im eigentlichen Sinne des Wortes eine binäre Verbindung von Wasser und Amylen ist (das Wasser ist darin nicht fertig gebildet enthalten), sondern daß sein Molecül sehr leicht in dem durch diese Bezeichnungsweise angedeuteten Sinne auseinander gehen kann.“

Kekulé stimmt dieser Auffassung zu und macht sich folgende Vorstellung von der Konstitution der „additionellen Alkohole“:

„Sie gehören einer ganz anderen Gattung von Isomerie an. Ich betrachte sie, mit W u r t z, als Aneinanderlagerungen zweier Atomsysteme, die sich zwar zu einem complicirteren System vereinigen, aber dabei immer noch eine gewisse Individualität beibehalten; so, daß die Atome im complicirteren Molecül sich nicht in ihrer wahren Gleichgewichtslage befinden, wie dieß bei den normalen Alkoholen der Fall ist.“

Daß in diesen Alkoholen tertiäre Alkohole vorliegen, die sich in das

Isomerie-system einfügen, hat Kekulé, beeinflußt von seinen Anschauungen über Molekularadditionen, verkannt.

Nach Erörterung dieser Anmerkung, soweit sie die Isomerien der Alkohole betrifft, wende ich mich wieder der Abhandlung selbst zu.

2. *Chlorsubstitutionsprodukte*. — Kekulé hat absichtlich in der deutschen Abhandlung an dem Text der französischen Abhandlung nichts geändert, um an den im IV. Abschnitt beschriebenen Versuchen — vgl. S. 320 — zu zeigen „in wie weit sich die Betrachtungen, die lange vor Anstellung jener Versuche ausgesprochen waren, bestätigt haben.“

3. *Homologe des Phenols usw.* — Die Ausführungen in der französischen Abhandlung sind erweitert durch den Hinweis, daß die Theorie „die Existenz eines Aethylphenols und eines mit ihm isomeren Dimethylphenols“ andeutet. Auch für die Oxyphenensäure seien homologe Substanzen denkbar.

4. *Benzoëgruppe*. — Die frühere Zusammenstellung: Toluol, Benzylchlorid, Benzylalkohol und Benzoësäure vervollständigt Kekulé durch Benzaldehyd und Benzoylchlorid, die er zwischen Benzylalkohol und Benzoësäure eingeschoben hat.

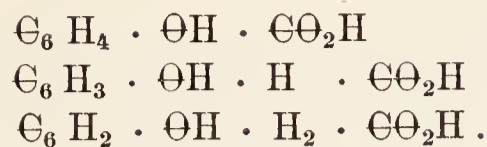
Gegen den Schlußsatz „daß, der Theorie nach, eine mit der Benzoësäure homologe Säure, die weniger als 7 At. Kohlenstoff enthält“, hatte Fittig Bedenken geäußert, die Kekulé zu der Anmerkung veranlassen: Die Richtigkeit der Angaben von Froehde¹⁾, Church²⁾, Warren de la Rue und Hugo Müller³⁾ über eine solche Säure bezweifele er und sei geneigt, die untersuchten Produkte für unreine Benzoësäure zu halten.

5. *Oxybenzoësäure usw.* — Kekulé gibt jetzt an, daß man von der Oxybenzoësäure drei isomere Modifikationen kennt, die Oxybenzoësäure, die Paraoxybenzoësäure und die Salicylsäure. „Die Ursache der Verschiedenheit dieser drei Substanzen liegt offenbar in der Verschiedenheit der Stellung, welche die Gruppe ΘH in Bezug auf die Gruppe $\Theta\text{O}_2\text{H}$ einnimmt.“ Das drückt Kekulé durch folgende Formeln aus:

1) J. pr. Ch. 80, 344 (1860). (A.)

2) A. 120, 336 (13. 12. 1861). (A.)

3) A. 120, 339 (13. 12. 1861). (A.)



„Jeder dieser drei Säuren entsprechen schon jetzt Chlor- oder Nitrosubstitutionsproducte der Benzoësäure u. s. w.“, von denen Kekulé die Chlor- und Nitrobenzoësäuren zusammenstellt.

6. *Homologe der Benzoësäure.* — Der Abschnitt schließt mit einer in der französischen Abhandlung fehlenden Zusammenstellung der empirischen rationellen Formeln und Namen der damals bekannten aromatischen Monocarbonsäuren: Phenylameisensäure oder Benzoësäure, Methylphenylameisensäure oder Toluylsäure, Phenyllessigsäure oder α -Toluylsäure, Dimethylphenylameisensäure oder Xylylsäure, Phenylpropionsäure oder Hydrozimtsäure, Propylphenylameisensäure oder Cuminsäure, Propylphenyllessigsäure oder Homocuminsäure.

Für alle diese Säuren sind Namen gebildet, die sie als Phenylsubstitutionsprodukte der Fettsäuren auffassen, während die anderen Namen an die aromatischen Kohlenwasserstoffe erinnern, mit denen sie genetisch zusammenhängen.

7. *Phtalsäure, Terephtalsäure* usw. — Nur gegen Schluß dieses Abschnittes hat Kekulé gegenüber der französischen Abhandlung seine frühere Ausführung bestimmter gefaßt und vervollständigt. Früher hieß es von den Isomeren der beiden Phtalsäuren, daß sie *vielleicht* ihre Erklärung fände durch die verschiedene Stellung der Seitenketten. Das „vielleicht“ ist jetzt durch „*offenbar*“ ersetzt. Die Theorie ließe ferner Homologe der Phtalsäure und eine Tricarbonsäure voraussehen.

8. *Oxydationsproducte.* — Dieser Abschnitt ist um das doppelte seines Umfanges gewachsen. An einer Reihe von Beispielen ist die grundlegende Bedeutung der Oxydation von homologen Benzolkohlenwasserstoffen für die Ermittlung der Anzahl der Seitenketten auseinandergesetzt und gezeigt, welche Säuren bei der Oxydation eines Kohlenwasserstoffs mit zwei oder drei Seitenketten der Theorie nach erwartet werden dürfen.

Eine Tabelle veranschaulicht das System der Mono-, Di- und Tricarbonsäuren und ihre Beziehungen zu den Mono-, Di- und Trimethylbenzolen.

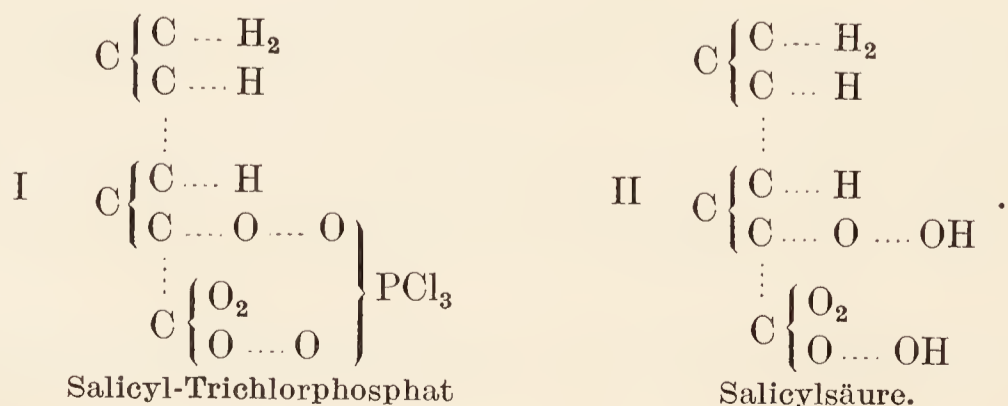
In die Betrachtungen über die Schreibweise der Formeln, mit denen

die französische Abhandlung schließt, hat Kekulé in den Annalen eine Aeüßerung eingeschoben, die zeigt, wie vorurteilsfrei er den rationellen Formeln verschiedener Art gegenüberstand; ich lasse sie folgen:

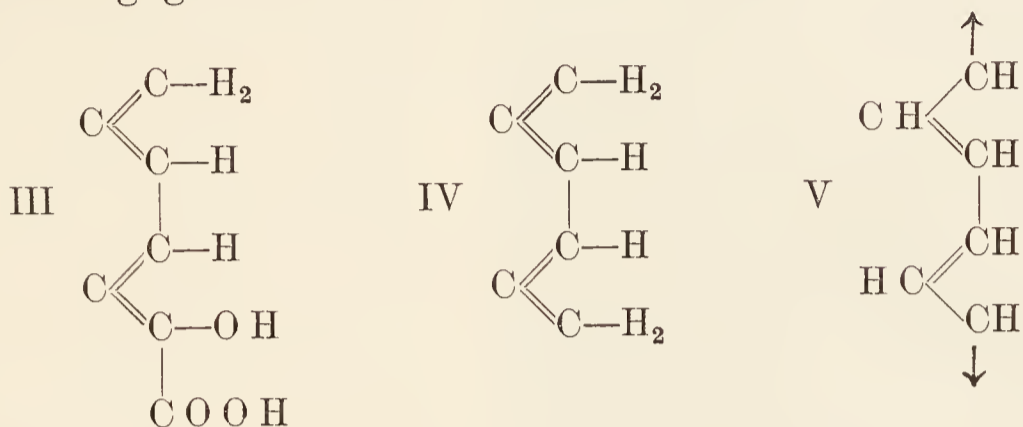
„Uebrigens möchte ich bei der Gelegenheit eine Erklärung, die ich schon öfter abgegeben, nochmals wiederholen, die nämlich, daß ich auf die Form der rationellen Formeln verhältnißmäßig wenig Werth lege. Ich halte alle rationellen Formeln für berechtigt, wenn sie die Ideen, die sie“ (irrtümlich dort „sich“) „auszudrücken bestimmt sind, klar und unzweideutig wiedergeben; ich halte verschieden aussehende Formeln für gleichwerthig, wenn sie dieselben Ideen in veränderter Form ausdrücken; ich halte sie aber nur dann für richtig, wenn die Ideen selbst richtig sind, d. h. eine große Summe von Wahrscheinlichkeit für sich haben. Es will mir scheinen, als streite man in neuerer Zeit vielfach allzusehr um die Form und als vernachlässige man dabei bisweilen den Inhalt, und ich glaube, daß diese Verwechslung von Form und Inhalt mir manche Vorwürfe zugezogen hat, die ich gewiß nicht verdiene“ (Band II, 422).

Am Ende der vergleichenden Besprechung von Kekulé's beiden, zeitlich mit einem Jahre Abstand veröffentlichten Abhandlungen über die Konstitution der aromatischen Substanzen angekommen, habe ich noch die Vorstellungen anderer Chemiker darüber zu erörtern, auf die Kekulé in der Einleitung, ohne ihre Namen zu nennen, vielleicht hingewiesen hat. Ich meine Couper und Loschmidt.

Als ich die Untersuchung Kekulé's über die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Salicylsäure besprach und sie mit der von Couper über dieselbe Reaktion verglich — S. 177 —, theilte ich auch seine Konstitutionsformel (I) für das Salicyl-Trichlorphosphat mit. Neben diese Formel stelle ich Couper's Formel (II) für die Salicylsäure:



Couper nahm bekanntlich zwar $C = 12$, aber $O = 8$ an. Formt man den Ausdruck II auf $O = 16$ um und ersetzt die Klammern durch Bindungsstriche, so erhält man Formel III für Salicylsäure und nach Ersatz von OH durch H sowie COOH durch H die Formel IV für Benzol, der ich Kekulé's Benzolformel V in einer der Schreibweise Couper's ähnlichen Form gegenüberstelle:



Es fehlte Couper's Benzolformel der Ringschluß vom ersten und sechsten Kohlenstoffatom und damit die gleichmäßige Verteilung der sechs Wasserstoffatome auf die sechs Kohlenstoffatome. Die Bindungsweise der mittleren vier Kohlenstoffatome ist in beiden Benzolformeln dieselbe.

Eine längere Betrachtung erfordern Loschmidt's graphische Formeln aromatischer Substanzen. Auf die graphischen Formeln Loschmidt's machte mich, wie ich bereits früher erwähnte, eine sowohl in der französischen als in der deutschen Abhandlung vorkommende Anmerkung Kekulé's aufmerksam, in der er seine 1859 zum erstenmal von ihm angewendeten graphischen Formeln empfahl, um die Konstitution der aromatischen Substanzen zu veranschaulichen und daran den schon einmal — S. 278, Anm. 2 — von mir angeführten Satz schloß:

„Diese Form ist mit kaum bemerkenswerthen Veränderungen von Wurtz angenommen worden (Leçons de philosophie chimique); sie scheint mir vor den neuerdings von Loschmidt und von Crum Brown vorgeschlagenen Modificationen gewisse Vorzüge darzubieten ¹⁾“.

Ohne Schwierigkeit fand ich die graphischen Formeln von Wurtz ²⁾

¹⁾ Bl. [2] 3, 100 Anm. 2 (1865). A. 137, 134 Anm. **) (1866).

²⁾ „Leçons de philosophie chimique“ par Adolphe Wurtz, Paris 1864, S. 133 u. a. m.

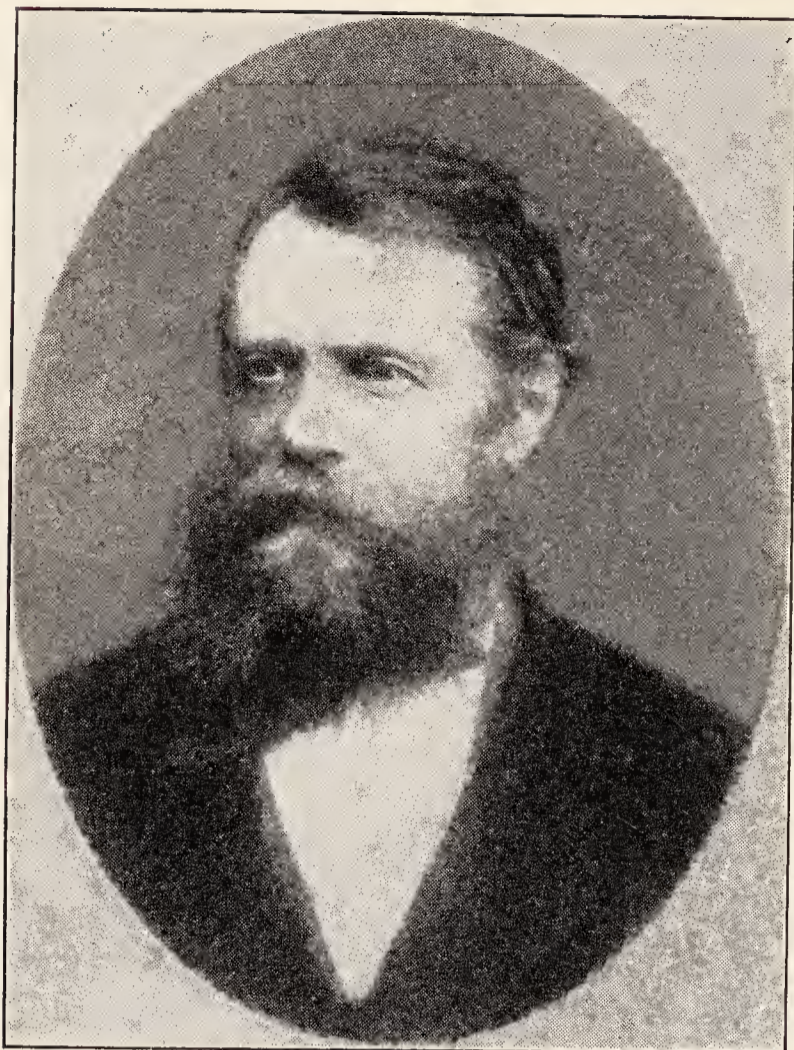


Abb. 62. Joseph Loschmidt.

und Crum Brown¹⁾. Dagegen wollte es mir zunächst nicht gelingen, etwas über Loschmidts graphische Formeln zu erfahren. Wie ich dies dann ermittelt habe, ist einer Mitteilung von mir in den Berliner Berichten „Ueber Loschmidts graphische Formeln, ein Beitrag zur Geschichte der Benzol-Theorie“²⁾ entnommen. Es gelang mir ein Exemplar der überaus seltenen Schrift *Chemische Studien I. „A. Constitutionsformeln der organischen Chemie in graphischer Darstellung“*. „B. Das Mariotte'sche Gesetz“³⁾ von Joseph Loschmidt durch das Wiener Antiquariat Franz Deutike

zu erwerben und ich veröffentlichte den ersten Teil A der Schrift in Ostwalds Klassikern der exakten Naturwissenschaften⁴⁾.

Loschmidt veranschaulicht 1861 seine Konstitutionsbetrachtungen durch 368! graphische Formeln, die sich über das ganze Gebiet der organischen Chemie erstreckten, auf sieben je 60 cm langen und 23 cm hohen Tafeln; 121 sind Formeln aromatischer Substanzen.

Erst vier Jahre später, 1865, veröffentlichte Joseph Loschmidt die Abhandlung „Ueber die Größe der Luftmoleküle“⁵⁾, die ihn berühmt machen sollte; sie erschien in demselben Jahr wie Kekulés Theorie der aromatischen Substanzen. Der Gedankengang, mit dem Loschmidt seine „Constitutionsformeln der organischen Chemie“ einleitete, beweist, daß er schon damals über den Bau der Materie eingehende Betrachtungen angestellt hatte:

¹⁾ „On the Theory of Isomerie Compounds“ by Crum Brown Transactions of the Royal Society of Edinburgh **23**, III, 707—719 (1864).

²⁾ B. **45**, 539 (1912).

³⁾ Chemische Studien; Wien 1861.

⁴⁾ Nr. 190. Leipzig. 1913.

⁵⁾ Wien. Akad. Sitz.-Ber. **52**, II. Abt. 395 (1865).

„Die Chemie hat nach Liebig's Vorgange die Annahme akzeptirt, daß das Volumen des Materiellen, selbst in einem festen oder flüssigen Körper verschwindend klein sei gegen die leeren Zwischenräume, welche die kleinsten Teilchen der Materie voneinander trennen, und daß daher dieselben — die Atome — nur *per distans* durch Anziehungs- und Abstoßungskräfte aufeinander wirken. Man hat diese Constitution sinnreich mit der unseres Sonnensystems verglichen, in welchem die interplanetaren Räume in einem ähnlichen Verhältnisse zu dem Volumen der Sonne und der Planeten stehen.

„Halten wir diese Supposition fest, und bedenken wir, daß das Atom eines einfachen Körpers nach allen Seiten gleiche Kräfte besitzt, so werden wir uns dasselbe als den Mittelpunkt einer Kugel vorstellen, deren Volumen, mit Ausnahme eines verschwindend kleinen Theiles im Zentrum, bloß die Wirkungssphäre der Anziehungs- und Abstoßungskräfte des Atoms bezeichnet.

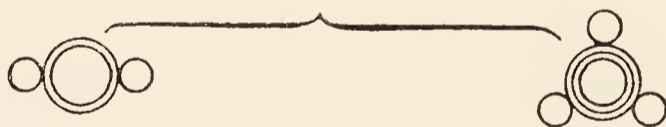
„Ist nun auch, strenge genommen, die Aktionssphäre eines Atoms von unbegrenzter Ausdehnung, so gebietet doch die Erfahrung, anzunehmen, daß die genannten Kräfte mit wachsender Entfernung in einem äußerst rapiden Verhältnisse abnehmen. Bei dieser Annahme ist es erlaubt, der Aktionssphäre eines Atoms eine Begrenzung von mäßigem Durchmesser zu geben; man erhält so eigentlich die Sphäre der sensibeln Wirkung des umschriebenen Atoms.

„Geraten zwei Atome nahe aneinander, so werden sie sich im allgemeinen zuerst anziehen, dann bei größerer Annäherung wieder abstoßen und schließlich in einer bestimmten Distanz, wo sich eben die Anziehungs- und Abstoßungskräfte das Gleichgewicht halten, voneinander verharren oder vielmehr hier um die Gleichgewichtslage oszilliren. Denkt man sich dagegen das eine der beiden Atome statt mit dem zweiten mit einem dritten von anderer Substanz zusammentreffend, so wird zwar der Vorgang derselbe sein, aber der Abstand beider Atome in der Gleichgewichtslage im allgemeinen ein von dem ersteren verschiedener sein müssen. Stellen wir uns nunmehr die Aufgabe, den eben beschriebenen Hergang durch eine Zeichnung zu veranschaulichen, so werden wir naturgemäß die Atome durch Punkte oder äußerst kleine Kreise bezeichnen, welche in jeder einzelnen Verbindung eine bestimmte Distanz und eine bestimmte Lage zu einander behaupten; z. B. $H_2\Theta$ und NH_3 , Schema 1.



Schema 1.

„Es stellte sich aber bei der Darstellung nach der im obigen Beispiele angewandten Methode der Uebelstand heraus, daß discrete Punkte den Zusammenhang der Atome eines Molecüls schlecht repräsentiren, und daß also gerade der Hauptzweck: unmittelbare Anschaulichkeit der Beziehungen, nicht im gehörigen Maße erreicht würde. Diese angestrebte Anschaulichkeit schien mir aber erreicht, als ich versuchte, jedes Atom mit einer Sphäre zu umhüllen, welche sozusagen die Gleichgewichtssphäre desselben vorstellt, indem der Halbmesser dieser Sphäre die Distanz bezeichnet, in welcher sich das Atom, wenn es eine chemische Verbindung eingegangen, von der Gleichgewichtssphäre jedes anderen Atoms, mit welchem es durch seine Molecularkraft unmittelbar verknüpft ist, behauptet. Die Atome eines Molecüls erscheinen demnach in dessen Schema als Kreise, die sich berühren — in manchen Fällen, wovon später, auch schneiden —, während die Verschiedenheit der Elemente durch verschiedene Größe der einfachen oder mehrfachen Konturen der Kreise bequem angedeutet wird. Der einfache Anblick des Schemas 2 für die oben anders dargestellten Verbindungen, Wasser und Ammoniak, genügt, um die hier gebrauchten Symbole für H, Θ und N kennen zu lernen. Für das Kohlenstoffatom benutzen wir den einfachen Kreis vom Durchmesser des N-Kreises.

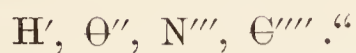


Schema 2.

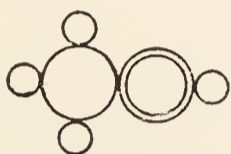
„Ein Atom Sauerstoff Θ bedarf zweier Atome Wasserstoff, um Wasser zu bilden, ein Atom Stickstoff N aber braucht deren drei zur Ammoniakbildung, und im Sumpfgas kommen gar auf ein Kohlenstoffatom C vier Wasserstoffatome. Dagegen enthält die Salzsäure nur ein Atom Wasserstoff auf ein Atom Chlor Cl. Es hat also für den Wasserstoff Chlor die Kapazität 1, Sauerstoff die Kap. 2, Stickstoff die Kap. 3, Kohlenstoff die Kap. 4.“

„Wir sagen also: Der Wasserstoff ist ein einstelliges Atom, der Sauerstoff zweistellig, der Stickstoff dreistellig und der Kohlenstoff vier-

stellig und machen dieß, wo es nöthig sein wird, durch Akzente (oder römische Zahlen) bemerklich:



„Ein mehrstelliges Atom kann auf einem zweiten mehrstelligen Atome entweder nur eine Stelle besetzen — wie der Sauerstoff im Methylalkohol Sch. 6 — oder auch mehrere — wie der Sauerstoff in der Ameisensäure Sch. 7. Diesen letzteren Fall machen wir im Schema dadurch ersichtlich, daß die Peripherieen der betreffenden Atome sich mehr oder minder tief durchkreuzen, während die Zahl der an diesem Orte die beiden Atome verbindenden Querstriche die Anzahl der Stellen angiebt, welche ein Atom auf dem anderen besetzt.“

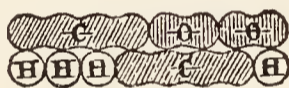


Schema 6. Methylalkohol



Schema 7. Ameisensäure.

Weder Couper noch Kekulé hatten die mehrfache Bindung durch Bindestriche zum Ausdruck gebracht. Kekulé's graphische Formeln dagegen zeigen die mehrfache Bindung durch mehrfache Berührung der für die polyvalenten Atome von ihm eingeführten Figuren an. Ich setze Kekulé's graphische Formel der Essigsäure neben Loschmidt's Formel Sch. 21 hierher¹⁾:



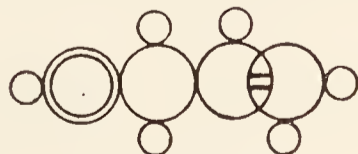
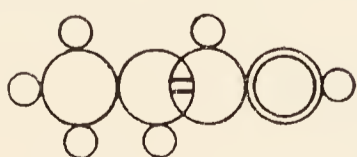
Essigsäure.

Kekulé's graphische Darstellung der Essigsäure ist insofern der Loschmidt's unterlegen, als sich darin auch Figuren von Atomen berühren, die nicht miteinander verbunden gedacht werden.

Alle unmittelbar miteinander verbundenen Kohlenstoffatome nennt Loschmidt „Kerne“.

Er erörtert dann die einzelnen Kerne für die wichtigsten sich von ihnen ableitenden Verbindungen. Ich hebe den „Kern C_3^{VI} , Propylen- und Allylreihe“ hervor.

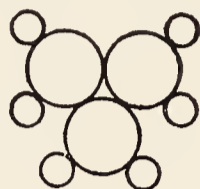
Für den Allylalkohol und das mit ihm isomere Propylenoxyd gibt er folgende Formeln:



Schema 66, 67.

¹⁾ Lehrbuch der organischen Chemie I, 165 Anm. *).

Das Schema 67 ist unser Allylkohol. Die Formel für das Propylenoxyd ist keine von beiden. Dann sagt er: „Der zweite Ausweg, der einer anderen Gestaltung des Kernes, ist im Schm. 68 für C_3H_6 angedeutet. Diese Verkettung der Kohlenstoffatome hat, im Hinblick auf das gleiche Verhalten anderer mehrstelliger Atome an sich nichts Unwahrscheinliches; sie drängt sich sogar, wie wir weiter unten beim Phenyl sehen werden, in manchen Fällen als die akzeptabelste Supposition auf“. Das Sch. 68



Schema 68.

kommt dem Trimethylen zu, das erst 1881 von August Freund¹⁾ aus Trimethylenbromür mit Natrium dargestellt worden ist. Es war das erste Mal, daß auf die mögliche Existenz carbocyclischer Verbindungen hingewiesen worden ist.

Nachdem L o s c h m i d t die wichtigsten Fettsubstanzen abgehandelt hat, wendet er sich zum

„Kern C_6^{VI} . Phenyl-Reihe.

„Es giebt eine große Gruppe chemischer Verbindungen, welche verschiedene unvollstellige“ — ungesättigte — „Kerne enthalten, die aber das Gemeinsame haben, daß ihnen allen acht Stellen zur Vollständigkeit“ — muß heißen Vollständigkeit — „fehlen. Man pflegt dieses ganze Gebiet mit der Bezeichnung ‚Gebiet der aromatischen Säuren‘ zu umfaßen. Der einfachste Kern ist C_6^{VI} . Die hierher gehörige Abtheilung jener großen Gruppe bildet die Phenylreihe. Es ist schwer, sich von der Verbindungsweise der sechs Kohlenstoffatome dieses Kernes eine plausible Vorstellung zu bilden. Wohl wäre es das Einfachste, anzuknüpfen an unsere Construction der Kerne des Vinyls und Acetyls, und die linear geordneten $6C$ näher aneinander zu rücken, die Unvollständigkeit so zu sagen durch eine Verdichtung des Kernes zu erklären. Man würde demnach für diesen Kern ein Schema wie 181 ungefähr erhalten.



Schema 181.

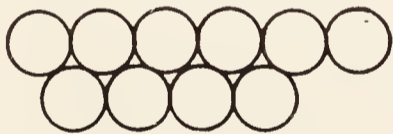
¹⁾ B. 14, 2270 (1881); M. 2, 642 (1881).

„Dem steht nur entgegen, daß diese unvollstelligen Kerne bisher bei den zahllosen Experimenten, denen man derlei Substanzen unterwarf, niemals in einen vollstelligeren übergangen, namentlich nicht durch Wasserstoff in *statu nascendi* (nach Zinins neuester Publication). Ferner bleibt es unter dieser Voraussetzung unerklärlich, warum die intermediären unvollstelligen Kerne, z. B. C_6^{VIII} , C_6^{X} u. dgl., ganz fehlen oder nur in einzelnen, zum Theil zweifelhaften Fällen vorkommen, während jene nicht nur in den Naturproducten angetroffen werden, sondern sich auch unter den mannigfachsten Verhältnissen künstlich erzeugen lassen, z. B. Einwirkung von Glühhitze auf Alkoholdampf. Unter diesen Umständen könnte man fast versucht sein, die Unvollstelligkeit dieser Kerne nicht sowohl durch Verdichtung, als vielmehr durch Schichtung der Kohlenstoffatome zu erklären und dem Kerne C_6^{VI} ungefähr das Schema 182 beizulegen:



Schema 182.

Dieß wäre demnach der doppelte Allylkern nach der Variante Sch. 68, und man könnte zugleich den Kern der Naphthalinreihe $\text{C}_{10}^{\text{VIII}}$, dem einzigen unvollstelligen Kern von Bedeutung, dem nicht sechs Stellen fehlen (der Terpentinkern $\text{C}_{10}^{\text{XVI}}$ dürfte eher ähnlich dem Vinylkern anzunehmen sein), als einen verdreifachten Allylkern, mehr dem Methylkern C auffassen und ihm das Sch. 183 geben:

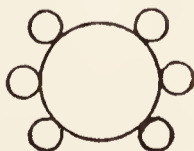


Schema 183.

„Dieß Naphthalin würde dann eine dem Toluol analoge Constitution erhalten, welche letzteres wir als Methylo-Benzol betrachten werden. Jedenfalls ist es nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen, und wir können unsere Entscheidung um so mehr *in suspensa* halten, als unsere Constructionen davon völlig unabhängig sind. Wir nehmen für den Kern C_6^{VI} das Symbol, Schema 184, an, und behandeln denselben ganz so, als ob er ein sechsstelliges Element wäre.



Schema 184.



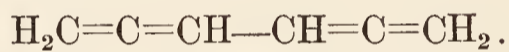
Schema 185.

„Das Benzol C_6H_6 Sch. 185 ist in der Phenylreihe, was das Sumpfgas CH_4 in der Methylreihe. Wie das letztere als Methylwasserstoff, so ist ersteres als Phenylwasserstoff anzusehen.“

Es genügt, Loschmidts Betrachtungen bis hierher zu verfolgen, um sie mit Kekulés Benzoltheorie zu vergleichen. Wie kaum ein anderer Chemiker in dieser Zeit hatte sich Loschmidt in Kekulés Valenztheorie eingelebt und eine neue Art graphischer Formeln ausgebildet. Wohl versuchte er, sich ein Bild von dem Bau des Benzolkerns zu machen, erklärt aber dann entsagungsvoll, es sei „nach dem bis jetzt Vorliegenden unmöglich, hierüber zu einem definitiven Resultat zu gelangen“.

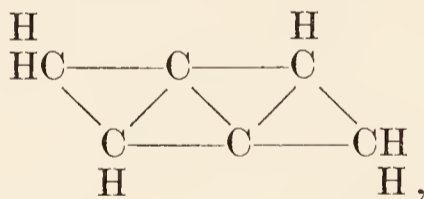
Ich vergleiche zunächst die beiden von Loschmidt für die Bindungsweise der sechs Kohlenstoffatome im Benzolkern in Betracht gezogenen und ihn nicht befriedigenden Schemata 181 und 182 mit der von mir aus Coupers Salicylsäureformel abgeleiteten und mit Kekulés Benzolformel.

Ueberträgt man Schema 181 in unsere gewöhnliche Formelsprache und versieht die freibleibenden Affinitäten mit Wasserstoff, so erhält man die Formel:

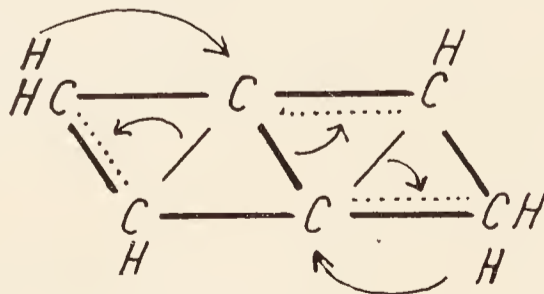


Dieser Ausdruck ist identisch mit der aus Coupers Salicylsäureformel abgeleiteten Benzolformel IV: S. 304.

Verfährt man ebenso mit Schema 182, so erhält man die Formel



die in Kekulés Benzolformel übergehen würde, wenn man zwei Wasserstoffatome und die drei innerhalb des Ringes liegenden Bindungen im Sinne der Pfeillinien verschiebt:



Bemerkt sei noch, daß es kaum möglich ist, das Schema 182 mittels Kekulés graphischen Formeln darzustellen, denen die graphischen For-

men von Crum Brown sowohl als die von Loschmidt in dieser Hinsicht überlegen sind. Zwei Jahre später, 1867, erfindet dann Kekulé das Tetraëdermodell des Kohlenstoffatoms.

Kekulé erkennt, im Gegensatz zu Loschmidt, gerade in der Aufstellung einer ganz bestimmten, von ihm — unter vielen möglichen — ausgewählten Strukturformel für den Benzolkern die Hauptaufgabe, die in erster Linie bei der Aufstellung einer Theorie der aromatischen Verbindungen zu lösen ist. Er löst sie in glänzender Weise durch die Annahme, daß die 6 Kohlenstoffatome, aus denen der Benzolkern besteht, sich in abwechselnder doppelter und einfacher Bindung zu einem in sich geschlossenen Ring mit einander vereinigt haben. Das Problem der Gleichwertigkeit der 6 Wasserstoffatome des Benzols wird von Kekulé gestellt, und daran schließt sich der Einblick in die Ortsisomerie der Substitutionsprodukte.

Müßig schließlich die Frage, ob Kekulé Loschmidts graphische chemische Formeln aus eigener Anschauung kannte, was ich früher ¹⁾ verneinen zu müssen glaubte. Inzwischen habe ich eine mir damals unbekannt Stelle in einem Brief Kekulés an seinen Freund Erlenmeyer vom 4. Jan. 1862 gefunden, die mich an meiner früheren Beweisführung irre werden ließ. Dort heißt es: „Ihre sogenannte Kritik des Erdmann'schen Kapitels Theorie habe ich erhalten (—besten Dank! —) und gelesen, ziemlich gleichwerthig mit Loschmidts Confusionsformeln“ (sic). Ohne noch ein weiteres Wort über Loschmidt wendet sich Kekulé gegen Erlenmeyers Aufsatz, dessen allgemeine Haltung er mißbilligt. „Die Sache ist genau so geschrieben, als seien Sie — Erlenmeyer — der Urheber einer modifizierten Atomtheorie und als hätten dann später andere Leute einzelne kleine Details beigefügt.“ Es bildete sich damals eine gewisse Gegnerschaft zwischen den beiden Freunden aus, da Erlenmeyer sich nicht nur gegen Kekulés Ansicht von der konstanten Valenz der Elemente wandte, sondern diese Ansicht sogar Foster zuschob. Erst Anfang der 70er Jahre, als Kekulé in Bonn war, stellten sich die alten freundschaftlichen Beziehungen wieder her. Der Vergleich zwischen Loschmidt und Erlenmeyer ist darin zu sehen, daß Kekulé in beiden Abhandlungen nichts wesentlich Neues findet. Loschmidt war der gelehrige Zauberlehrling und Kekulé der alte Hexenmeister, wenn der Vergleich erlaubt sein sollte.

¹⁾ B. 45, 552 (1912).

Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Benzol- abkömmlinge. 1865—1867.

Kekulé berühmte Abhandlung „*Untersuchungen über aromatische Verbindungen*“ ist in vier Abschnitte gegliedert. Den ersten von mir bereits besprochene Abschnitt:

I. *Ueber die Konstitution der aromatischen Verbindungen*
leitet Kekulé mit folgenden Sätzen ein:

„Vor einiger Zeit habe ich an einem anderen Ort ¹⁾, eine auf die Atomigkeit der Elemente begründete Hypothese über die Constitution der aromatischen Verbindungen mitgeteilt. Seitdem haben sowohl eigene Versuche, als Untersuchungen Anderer diese Hypothese insoweit bestätigt, daß ihr jetzt eine gewisse Wahrscheinlichkeit wohl nicht mehr abgesprochen werden kann, und ich halte es daher für geeignet, sie hier nochmals ihrem Hauptinhalt nach zusammenzustellen. Es scheint mir dieß außerdem noch deßhalb zweckmäßig, weil alle Versuche, die mich in der letzten Zeit beschäftigt haben und von welchen ich einige in den nachfolgenden Abschnitten mittheilen will, durch diese theoretischen Ansichten veranlaßt und zum Zwecke der experimentellen Prüfung dieser Ansichten ausgeführt worden sind.“

Ich werde nunmehr zunächst der Reihe nach die Versuche abhandeln, die Kekulé in den Abschnitten:

II. *Substitutionsprodukte des Benzols* ²⁾.

III. *Synthese aromatischer Säuren. Benzoësäure, Toluylsäure, Xylylsäure* ³⁾

IV. *Bromtoluol und Benzylbromid*

beschreibt. Bei diesen sämtlich im Jahre 1865 ausgeführten Untersuchungen unterstützte ihn unermüdlich und begeistert sein damaliger Privatassistent Dr. Carl Glaser, dem Kekulé am Schlusse seiner Abhandlung für die wertvolle Hilfe dankt, die er ihm bei der Ausführung der beschriebenen Versuche geleistet habe.

¹⁾ A. **137**, 129—196 (Heft II, ausgegeben den 8. Febr. 1866); Band II, 401.

²⁾ Vgl. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **19**, 551—563 (11. 5. 1865); Band II, 388.

³⁾ Vgl. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **19**, 563—568 (11. 5. 1865); Band II, 396; [2] **20**, 241—244 (1. 7. 1865); Band II, 399.

In Kekulé's kleinem Genter Laboratorium herrschte damals eine fieberhafte Tätigkeit, von der die Abhandlungen Zeugnis ablegen, die sich an Kekulé's Annalen-Abhandlung reihen: „*Ueber einige Substitutionsproducte des Phenylalkohols*“, von Wilhelm Körner¹⁾. „*Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols*“, von August Mayer²⁾. „*Beiträge zur Kenntnis der Zimtsäure*“, von Théodore Swarts³⁾. Für die Entwicklung der Benzolchemie sollte jedoch eine anderthalb Jahre später aus Kekulé's Genter Laboratorium hervorgegangene Abhandlung von Wilhelm Körner „*Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique*“⁴⁾ die größte Bedeutung gewinnen.

Kekulé selbst untersuchte in den anderthalb Jahren, die ihn noch in Gent sahen, eine Reihe von Benzolderivaten, über die ich zunächst eine Uebersicht geben will: „*Ueber die Reduktion von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure*“⁵⁾. „*Ueber das Nitrotoluol*“⁶⁾. „*Die Einwirkung von Brom auf Anilin*“⁷⁾. „*Beziehungen zwischen den Diazoverbindungen und den Azoverbindungen, und Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amido-azobenzol*“⁸⁾. „*Ueber die Constitution der Diazoverbindungen*“⁹⁾. Die Erkenntnis der Konstitution der Diazoverbindungen veranlaßte Kekulé's Arbeit „*Ueber Phenoldisulfosäure*“¹⁰⁾, an die sich eine Untersuchung der *Sulfurierung des Phenols*¹¹⁾ schloß und zur Entdeckung von zwei isomeren Phenol-monosulfosäuren führte. „*Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols*“¹²⁾.

Uebersieht man diese Fülle von Arbeiten, so sieht man, daß sie sich auf fast alle Arten der Benzolsubstitutionsprodukte erstrecken. Ich werde bei der Erörterung der Abhandlungen, wie es schon bei der Zusammenstellung geschah, nicht streng chronologisch verfahren, sondern stofflich

1) A. 137, 197—219 (1866). 2) A. 137, 219—229 (1866).

3) A. 137, 229—233 (1866). 4) Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 166—185 (1867).

5) Z. f. Ch. N. F. 2, 695 (1866); Band II, 456.

6) Z. f. Ch. N. F. 2, 687—689 (1866); Band II, 453.

7) Z. f. Ch. N. F. 2, 689—693 (1866); Band II, 462.

8) Z. f. Ch. N. F. 2, 700—703 (1866); Band II, 466.

9) Z. f. Ch. N. F. 2, 693—695 (1866); Band II, 472.

10) Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 23, 238—244 (März 1867); Band II, 474. Z. f. Ch. N. F. 3, 197—202; Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 118—129 (Aug. 1867); Band II, 486. C. r. 64, 752 (April 1867); Band II, 492.

12) Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 23, 232—238 (März 1867); Z. f. Ch. N. F. 3, 193—196 (Bd. II, 492).

Verwandtes gemeinsam erörtern. Später werden wir sehen, daß Kekulé nach Bonn übergesiedelt, dort zunächst eine Reihe der in Gent begonnenen Arbeiten fortsetzte, die ich in dem Kapitel: „Kekulé's Arbeiten in Bonn über Benzolabkömmlinge“ zusammengefaßt habe.

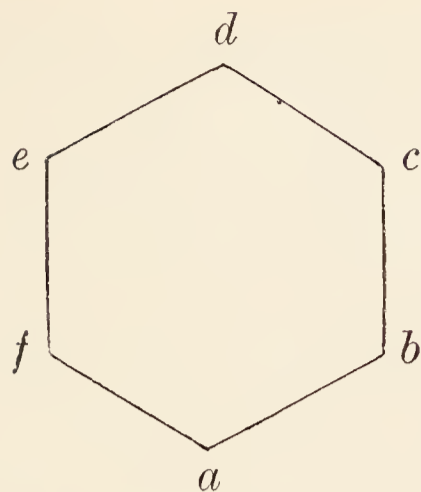
II. *Ueber die Substitutionsprodukte des Benzols*¹⁾. Von hervorragender Bedeutung sind die einleitenden Betrachtungen Kekulé's, die er der Beschreibung seiner Versuche vorausschickt. Wenn man das Benzol als geschlossene Kette betrachtet, die aus sechs Kohlenstoffatomen besteht, so erhebt sich eine Frage, die von der größten Wichtigkeit ist, „sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig, oder spielen sie vielleicht, veranlaßt durch ihre Stellung, ungleiche Rollen?“

„Man versteht leicht die große Tragweite dieser Frage. Wenn die sechs Wasserstoffatome des Benzols, oder die von ihnen eingenommenen Plätze, völlig gleichwerthig sind, so kann die Ursache der Verschiedenheit aller isomeren Modificationen, die man für viele Substitutionsderivate des Benzols beobachtet hat und noch beobachten wird, nur in der Verschiedenheit der *relativen* Stellung gesucht werden, welche die Elemente oder Seitenketten einnehmen, die den Wasserstoff des Benzols ersetzen. Sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols dagegen nicht gleichwerthig, so finden diese Isomerien zum Theil vielleicht ihre Erklärung in der Verschiedenheit der *absoluten* Stellung jener den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Seitenketten; und man versteht überdieß die Möglichkeit der Existenz einer weit größeren Anzahl isomerer Modificationen.

„Ich will zunächst die zwei Hypothesen, welche den Grundideen der oben entwickelten Theorie nach die größte Wahrscheinlichkeit darbieten, etwas ausführlicher entwickeln.

„*Erste Hypothese.* — Die sechs Kohlenstoffatome des Benzols sind untereinander in völlig symmetrischer Weise verbunden, man kann also annehmen, sie bilden einen völlig symmetrischen Ring; die sechs Wasserstoffatome sind dann nicht nur in Bezug auf den Kohlenstoff völlig symmetrisch gestellt, sondern sie nehmen auch im Atomsystem (Molecül) völlig analoge Plätze ein; sie sind also gleichwerthig. Man könnte dann das Benzol durch ein Sechseck darstellen, dessen sechs Ecken durch Wasserstoffatome gebildet sind.“

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **19**, 551—568 (1865); Band II, 388. A. **137**, 157 bis 177 (8. Febr. 1866); Band II, 423.



Hier tritt uns die Sechsecksformel für das Benzol zum erstenmal entgegen. Kekulé leitet dann aus dieser Formel die möglichen isomeren Modifikationen ab.

„Man sieht leicht ein, daß für die durch stets fortschreitende Substitution entstehenden Derivate die folgenden isomeren Modifikationen möglich sind. Man hat z. B. für die Bromsubstitutionsproducte:

1. Monobrombenzol: eine Modification.
2. Dibrombenzol: drei Modificationen: ab, ac, ad.
3. Tribrombenzol: drei Modificationen: abc, abd, ace.
4. Tetrabrombenzol: drei Modificationen: (wie für 2).
5. Pentabrombenzol: eine Modification.
6. Hexabrombenzol: eine Modification.

„Betrachtet man dann diejenigen Substitutionsderivate, welche zwei verschiedene Elemente oder Seitenketten enthalten, so hat man Folgendes. Wenn nur zwei Wasserstoffatome ersetzt sind, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen nicht größer, denn das Umkehren der Ordnung (ab oder ba) hat keinen Einfluß. Sind dagegen drei Wasserstoffatome ersetzt, so wird die Anzahl der möglichen Modificationen größer, denn für die zwei oben zuerst aufgeführten Modificationen ist die Reihenfolge der ersetzenden Atome oder Gruppen ohne Einfluß. Für das Dibromnitrobenzol z. B. hätte man die folgenden Fälle:

- 1) für abc: $C_6 H_3 Br Br N\Theta_2$
 $C_6 H_3 Br N\Theta_2 Br$
- 2) für acd¹⁾: $C_6 H_2 N\Theta_2 H Br_2$
 $C_6 H_2 Br H N\Theta_2 Br$
 $C_6 H_2 Br H Br N\Theta_2$
- 3) für ace: $C_6 H Br H Br H N\Theta_2$.“

¹⁾ A. 137, 159 steht für „acd“ irrtümlich „abd“.

Ehe ich Kekulé's zweite Hypothese behandle, will ich hervorheben, daß 1869 Wilhelm Körner¹⁾ und Albert Ladenburg²⁾ unabhängig voneinander die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols experimentell bewiesen haben. Schon 1867 hatte Körner, damals noch Kekulé's Assistent in Gent, in der oben bereits erwähnten Abhandlung „Faits pour servir à la détermination du lieu chimique dans la série aromatique“, den Gedankengang entwickelt, der unter Voraussetzung der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols zur experimentellen Festsetzung des chemischen Ortes der Substituenten führen müßte; er sagt: „Nehmen wir bis zum Beweise des Gegenteils an, daß die sechs Wasserstoffatome des Benzols gleichwerthig sind. Tatsächlich ist diese Annahme, wenn ihr auch keine Tatsachen widersprechen, noch nicht endgültig bewiesen; allein ich behaupte, daß sie experimentell geprüft werden kann. Nehmen wir ferner an, man könne zeigen, daß die drei bihydroxylierten Derivate des Benzols durch Einführung einer dritten Hydroxylgruppe ein und dasselbe trihydroxylierte Benzol, z. B. das Phloroglucin liefern würden. Dann ist es klar, daß in diesem trihydroxylierten Product die drei OH-Reste die Stellen eins, zwei und vier einnehmen müssen.“

„In der That giebt es nur eine einzige Anordnung der drei Hydroxyle, die in sich die drei Fälle der gegenseitigen Stellung der zwei Hydroxyle in den drei Bihydroxyl-Abkömmlingen des Benzols vereinigen kann.“

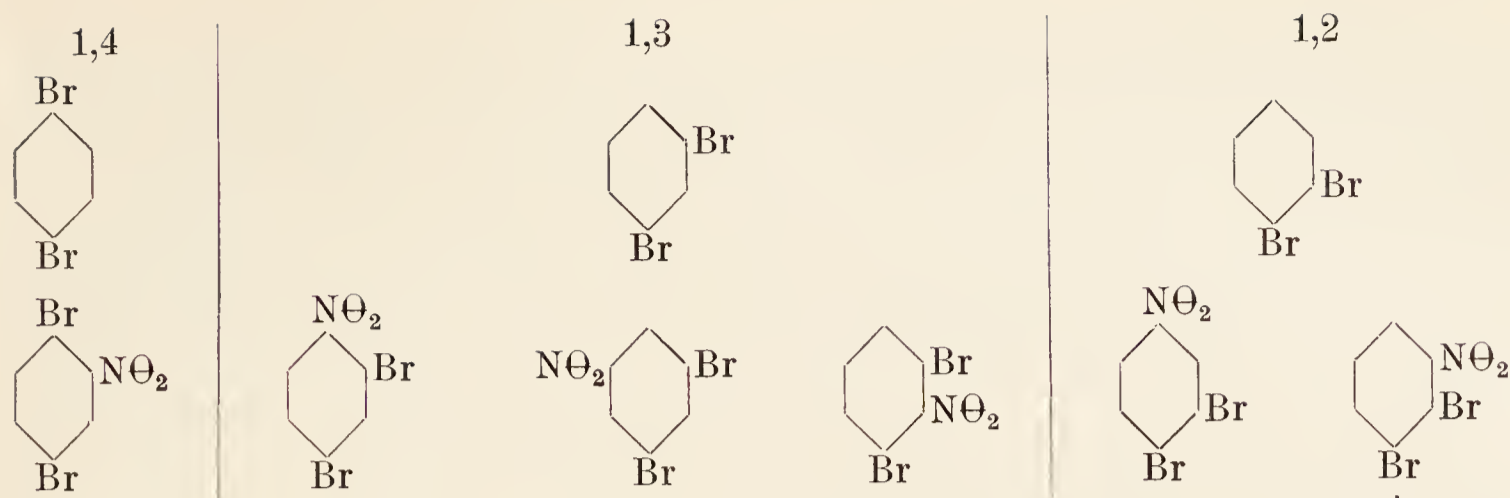
„Für sämtliche anderen Fälle ist die Beweisführung ähnlich, manchmal wird sie schwieriger durchzuführen sein, dann macht sie die Darstellung einer größeren Anzahl neuer Verbindungen nothwendig.“

Diese Betrachtung übertrug Körner auf die genetischen Beziehungen der isomeren Dibrombenzole zu den isomeren Tribrombenzolen, den isomeren Nitro- und Amido-bibrombenzolen, bei denen sie leichter als bei den Bioxy- und Trioxybenzolen experimentell zu verfolgen war. In einer klassischen Abhandlung³⁾ veröffentlichte Körner seine in fünfjähriger Arbeit gewonnenen Ergebnisse. Körner bedient sich dabei, wie Kekulé vor ihm, bei der Isomerie-Betrachtung der Sechsecksformel für den Benzolring und stellt z. B. die Beziehungen der drei Bibrombenzole zu den sechs Nitro-bibrombenzolen folgendermaßen dar:

1) Giornale di Science Naturale ed Economiche di Palermo 5, 208—256 (1869).

2) B. 2, 274 (1869).

3) G. 4, 305—446 (1874); vgl. J. 1875, 299—366.



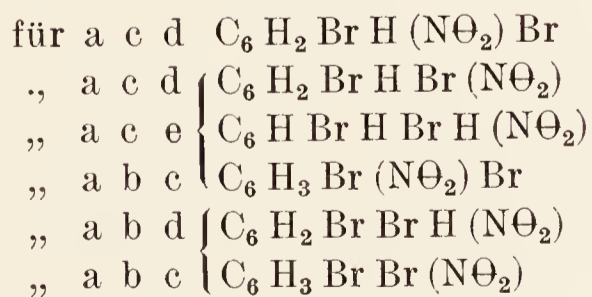
Daraus folgt ohne weiteres, daß diejenige Modifikation des bibromierten Benzols, die befähigt ist, drei Mononitroderivate zu liefern, notwendigerweise die Stellung 1,3 besitzt. Die Modifikation 1,2 kann nur zwei Mononitroderivate liefern. Aus der Modifikation 1,4 wird man nur ein Mononitro-bibrombenzol bereiten können.

Ich habe K ö r n e r s sog. absoluten Stellungsbeweis für die Nitro-bibrombenzole deshalb eingehender behandelt, weil ich mit einem Ausspruchs L a d e n b u r g s nicht einverstanden bin, der sich in Anmerkung 12 findet zu den beiden, von ihm 1904 in O s t w a l d s Klassikern der exakten Naturwissenschaften herausgegebenen, berühmten Abhandlungen von August Kekulé „Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“ und „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ (Nr. 145).

Zu der von mir weiter oben gegebenen Zusammenstellung Kekulé's der möglichen isomeren Nitro-bibrombenzole bemerkt L a d e n b u r g (Nr. 145, S. 89):

„12. Zu S. 54. K ö r n e r hat diese Ueberlegungen später benutzt und darauf seine Methode der Ortsbestimmung gegründet. Der erste Gedanke dazu rührt also von Kekulé und nicht von K ö r n e r her.“

Dem kann ich nicht zustimmen. Denn ersetzt man in dem Benzol-Schema K ö r n e r s bei seiner Ableitung der sechs isomeren Nitro-bibrombenzole die Zahlen durch die von Kekulé verwendeten Buchstaben a bis f, so erhält man folgende Schemata:

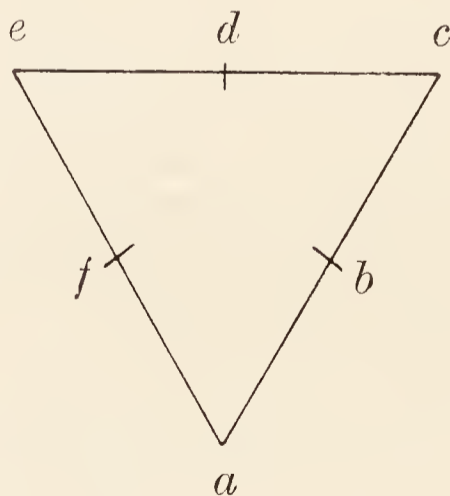


Der Vergleich mit Kekulé's Zusammenstellung der isomeren Nitro-bibrombenzole ergibt, daß diese den Gedanken der Ortsbestimmung deshalb nicht enthält, weil er nicht die bei *unveränderter Stellung der Bromatome* möglichen Nitro-bibrombenzole, wie dies K ö r n e r ausführt, zusammenstellt, sondern die Bromatome und die NO_2 -Gruppe in den beiden ersten und in den drei darauffolgenden Schemata miteinander wechseln läßt.

Das Problem hat Kekulé in seiner Zusammenstellung gestellt, den Gedanken der Lösung enthält sie nicht.

Nach dieser Abschweifung kehre ich zu Kekulé's Abhandlung „*Substitutionsproducte des Benzoles*“ zurück, in der Kekulé nach der auf der Annahme der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols beruhenden ersten Hypothese eine *Zweite Hypothese* bespricht, die folgendermaßen lautet:

„Die sechs Kohlenstoffatome ¹⁾ des Benzols bilden drei Atomgruppen, von welchen jede aus zwei durch je zwei Verwandtschaftseinheiten vereinigten Kohlenstoffatomen besteht. Die Gruppe erscheint schon danach als Dreieck und man kann sich zudem die sie bildenden Kohlenstoffatome so gestellt denken, daß sich drei Wasserstoffatome im Innern, drei andere dagegen an der äußeren Seite des Dreiecks befinden. Die sechs Wasserstoffatome sind dann, und zwar abwechselnd, ungleichwerthig; und man könnte das Benzol durch ein Dreieck darstellen. Drei der sechs Wasserstoffatome befinden sich an den Ecken, sie sind leichter zugänglich, drei andere stehen in der Mitte der Kanten, gewissermaßen im Innern des Molecüls:



¹⁾ Irrtümlich steht dort „Wasserstoffatome“. (A.)

„Man könnte zu Gunsten dieser Ansicht vielleicht die Beobachtung anführen, daß sich das Benzol mit Leichtigkeit mit 1, 2 oder 3 Moleculen Chlor oder Brom, aber nicht mit einer größeren Anzahl zu vereinigen vermag; man könnte behaupten, nur die leichter zugänglichen Wasserstoffatome seien im Stande eine solche Anlagerung hervorzurufen.

„Bei dieser Auffassung sieht man die Möglichkeit der Existenz einer weit größeren Anzahl isomerer Modificationen voraus, wie dieß leicht die folgenden Beispiele zeigen:

1. Monobrombenzol: zwei Modificationen: a u. b.
 2. Dibrombenzol: vier Modificationen: ab, ac, bd, ad.
 3. Tribrombenzol: sechs Modificationen: abc, bcd, abd, abe, ace, bdf
- usw.

„Ein Problem der Art,“ fügt Kekulé hinzu, „könnte auf den ersten Blick völlig unlösbar erscheinen; ich glaube indessen doch, daß seine Lösung durch das Experiment gegeben werden kann. Man muß nur, nach so viel wie möglich abgeänderten Methoden, eine möglichst große Anzahl von Substitutionsproducten des Benzols darstellen, sie sorgfältig in Bezug auf Isomerie vergleichen, die beobachteten Modificationen zählen, und namentlich die Ursache der Verschiedenheit aus der Art der Bildung herzuleiten suchen, und man wird sicher das Problem zu lösen im Stande sein.“

Hier hätte Kekulé die Gelegenheit gehabt, die Idee, wie man die Stellung der Substituenten in den isomeren Benzolsubstitutionsproducten ermitteln könnte, mitzuteilen. Es ist nicht geschehen. Noch schwankte Kekulé zwischen zwei Hypothesen für das Benzol. Dagegen ging Körners Gedanke zur *absoluten Ortsbestimmung* von der Richtigkeit der ersten Hypothese für das Benzol aus, die die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols zur Voraussetzung hat. Nachdem aber von Körner sowohl als von Ladenburg die Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols experimentell nachgewiesen worden ist, scheidet die zweite Hypothese für die Forschung aus, die, wie wir hören werden, auch Kekulé für weniger wahrscheinlich als die erste Hypothese hält. Ich gehe zu den Versuchen Kekulés über:

Jodsubstitutionsproducte des Benzols. Der vorletzte Abschnitt von Kekulés „*Untersuchungen über organische Säuren*“ behandelte die „Einwirkung von Jodwasserstoff auf Jodsubstitutionsproducte“, in deren

Verlauf, wie früher geschildert, er erkannte, daß Jod nie ¹⁾ unmittelbar substituierend wirkt, daß man aber durch Zusatz von Jodsäure die Substitution herbeiführen kann. Das neue Verfahren entwickelte sich aus der Erkenntnis der reduzierenden Wirkung des Jodwasserstoffs auf Jodsubstitutionsprodukte und aus der Kritik der Versuche von K o l b e und L a u t e m a n n über die Umwandlung der Salicylsäure in Jodsalicylsäuren und Jodphenylsäuren. Es war das zweitemal, daß sich Kekulé mit der Salicylsäure experimentell beschäftigt hatte. Nunmehr wendete er seine neue Methode auf das Benzol selbst an und findet, daß Benzol, Wasser, Jod und Jodsäure auf 200—240° im geschlossenen Rohr erhitzt, Monojodbenzol, das bei 127° schmelzende Dijodbenzol und das bei 75° schmelzende Trijodbenzol liefern.

Nitrobromderivate des Benzols. Kekulé stellt zunächst wie vor ihm C o u p e r ²⁾ aus Brombenzol und Salpetersäure das bei 125° schmelzende Mononitro-monobrombenzol, dann mit Salpeter-Schwefelsäure das bei 72° schmelzende Binitrobrombenzol dar. Er bestätigt die von R i c h e und B é r a r d ³⁾ bereits beobachtete Bildung des bei 84° schmelzenden Mononitro-bibrombenzols beim Behandeln von Bibrombenzol mit Salpetersäure.

Jodbenzol liefert ihm mit konzentrierter Salpetersäure das bei 171.5° schmelzende Mononitro-monojodbenzol.

Einwirkung von Brom auf Nitrobenzol und Binitrobenzol. Man nahm damals an, das Brom und das Chlor seien auf das Nitrobenzol durchaus ohne Wirkung. Allein der Versuch, auf diesem Weg doch bromierte Nitrobenzole zu erhalten, zeigte, daß beim Erhitzen von Nitrobenzol mit Brom auf 250° die Nitrogruppe durch Brom ersetzt und das zunächst entstehende Monobrombenzol weiter bromiert wird, hauptsächlich zu Tetrabrombenzol ⁴⁾. „Die Nitrogruppe,“ sagt Kekulé, „der

¹⁾ Kekulé ließ hier die von A. W. H o f m a n n beobachtete Bildung von Jodanilin aus Anilin und Jod außer Betracht, eine Reaktion, bei der Jodwasserstoff vom Anilin gebunden wird; A. 67, 61 (12. 10. 1848).

²⁾ A. 104, 225 (1857). ³⁾ A. 133, 52 (1864).

⁴⁾ Vgl. Inaug.-Diss. von E d u a r d M e u s e l: Substitutions- und Oxydationsprodukte von Cymol und Cumol, S. 34. Göttingen 1867; ferner R i c h a r d M e y e r: Notiz über Tetrabrombenzol, B. 15, 46 (1882). Die dort ausgesprochene

Nitrosubstitutionsproducte scheint also in ähnlicher Weise zu wirken, wie die Jodsäure bei der Jodirungsmethode.“

Schließlich bemerkt Kekulé, daß „nach allen bis jetzt bekannten Thatsachen diejenigen Substitutionsderivate des Benzols, in welchen drei Wasserstoffatome vertreten sind, leichter schmelzbar zu sein scheinen, als diejenigen, die sich durch Vertretung nur zweier Wasserstoffatome aus dem Benzol herleiten.“

Versuch, den chemischen Ort der Bromatome in den Brombenzolen zu bestimmen. Unter Annahme der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols stellt Kekulé folgende Betrachtung an: „Das erste eintretende Bromatom tritt an irgend einen der sechs gleichwerthigen Orte; die entstehenden Producte können nur Einer Art sein, und man kann also sagen, das Brom befinde sich am Ort a. Für das Dibrombenzol wirft sich nun die Frage auf: an welchen Ort tritt das zweite Bromatom? Diese Frage wird, wie es mir scheint, mit ziemlicher Sicherheit durch folgende Betrachtung entschieden: Die Atome innerhalb eines Molecüls machen ihre chemische Anziehung auf eine gewisse Entfernung hin geltend; daß ein gewisser Ort von Brom eingenommen werden kann, hat seinen Grund eben darin, daß die in einer gewissen Sphäre um ihn liegenden Atome eine überwiegende Anziehung auf Brom ausüben. Ist ein bestimmter Ort innerhalb eines Molecüls von Brom eingenommen, so sind dadurch alle innerhalb der Anziehungssphäre dieses Bromatoms liegenden anderen Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung ist wenigstens geschwächt. Ein zweites in das Monobromderivat eintretendes Bromatom wird also die Nähe des schon vorhandenen Broms möglichst vermeiden; es wird einen möglichst entfernten Ort aufsuchen, weil dort die Summe der noch wirksamen Anziehungen eine möglichst große ist. Das aus dem Monobrombenzol (a) durch directe Substitution entstehende Dibrombenzol wird also die beiden Bromatome an den Orten a und d enthalten.

Annahme, Kekulé habe infolge eines Druck- oder Schreibfehlers den Schmelzpunkt seines Tetrabrombenzols zu 137° statt zu 173° angegeben, ist nicht zutreffend. Kekulé hält zwei Präparate für identisch: Nr. II Schmp. 140°, Nr. III Schmp. 137°; sein Tetrabrombenzol — es entsteht 1. 2. 4. 5-Tetrabrombenzol — war noch unreinigt.

„In diesem Bibrombenzol (a, d) sind die vier noch von Wasserstoff eingenommenen Orte gleichwerthig; bei Bildung des Tribrombenzols wird das neueintretende Bromatom also irgend einen der vier Orte b, c, e, f einnehmen; die entstehenden Producte aber können nur Einer Art sein; sie enthalten zwei Bromatome benachbart, das dritte dem einen dieser beiden entgegengesetzt gestellt. Das Tribrombenzol kann also als a, b, d bezeichnet werden.

„Dieselben Betrachtungen zeigen, daß ein weiteres in das Tribrombenzol eintretende Bromatom nothwendig an den Ort e treten muß; das Tetrabrombenzol ist also a, b, d, e usw.“

Diese Betrachtung verwendet Kekulé auch zur Ableitung der Konstitution der gebromten Phenole.

„Bromderivate des Benzols können nun außerdem aus Phenol und dessen Bromsubstitutionsproducten erhalten werden. Für die so erzeugten Substanzen führt die Bestimmung des chemischen Orts zu folgendem Schluß:

„Nimmt man in dem Phenol den Wasserrest $H\Theta$ bei a an, so erhält das aus ihm entstehende Monobrombenzol sein Brom ebenfalls bei a. Bei Bildung des einfach-gebromten Phenols muß nach ganz denselben Betrachtungen, die oben für das Bibrombenzol angestellt wurden, das eintretende Brom einen von dem Wasserrest $H\Theta$ möglichst entfernten Ort aufsuchen; es tritt also an d und das aus dem Monobromphenol entstehende Bibrombenzol ist demnach a, d.

„Wirkt auf das Monobromphenol, in welchem die Gruppe $H\Theta$ bei a, das Brom bei d befindlich ist, von Neuem Brom ein, so wird das eintretende Bromatom das stark saure Brom mehr vermeiden, als das weniger saure Hydroxyl, es muß also an b oder an f treten, und das aus diesem Bibromphenol erzeugbare Tribrombenzol ist daher a, b, d.

„Stellt man durch Einwirkung von Brom auf Bibromphenol das Tribromphenol dar, so wird das neu eintretende Brom wesentlich die beiden vorhandenen Bromatome vermeiden, es ist also auf den Platz f angewiesen, und das aus Tribromphenol durch Phosphorbromid darstellbare Tetrabrombenzol muß demnach a, b, d, f sein usw.

„Diese Betrachtungen zeigen, daß die aus dem Benzol einerseits und aus dem Phenol andererseits darstellbaren Bromderivate des Benzols zum Theil identisch, daß aber die durch beide Reactionen erzeugbaren Tetrabrombenzole verschieden sein müssen. Man hat nämlich:

	aus Benzol	aus Phenol
Monobrombenzol	a,	a
Bibrombenzol	a, d	a, d
Tribrombenzol	a, b, d	a, b, d
Tetrabrombenzol	a, b, d, e	a, b, d, f
u. s. w.		

„Die von M a y e r angestellten Versuche ¹⁾ haben in der Tat gezeigt, daß das durch Einwirkung von Phosphorbromid auf Tribromphenol entstehende Tetrabrombenzol verschieden ist von dem Tetrabrombenzol, welches aus Benzol oder Nitrobenzol durch substituierende Einwirkung von Brom erhalten wird.

„Sollten sich diese Betrachtungen durch Bearbeitung anderer analoger Fälle bestätigen, so könnte man sich für die Bromderivate des Benzols der folgenden Formeln bedienen:

	Benzol $C_6 H^f H^e H^d H^c H^b H^a$
Monobrombenzol	$C_6 H_5 Br$
Bibrombenzol	$C_6 H_2 BrH_2 Br$
Tribrombenzol	$C_6 H_2 BrHBr_2$
Tetrabrombenzol (aus Benzol)	$C_6 HBr_2 HBr_2$
„ (aus Phenol)	$C_6 BrHBrHBr_2$, oder $C_6 HBrHBr_3$

„Ganz ähnliche Betrachtungen erklären die Isomerie der zwei für das Mononitromonobrombenzol bekannten Modificationen, von welchen oben die Rede war.“

In der Tat hat Kekulé auf diese Weise die Konstitution des ad-Dibrombenzols, des abd-Tribrombenzols und der beiden isomeren Tetrabrombenzole: a b d f und a b d e richtig abgeleitet.

Das Eigenartige in Kekulé's Betrachtung sehe ich darin, daß er eine verschieden starke, mit der Entfernung abnehmende Beeinflussung der Wasserstoffatome des Brombenzols durch das Bromatom annimmt. Er spricht von der Anziehungssphäre des Bromatoms und denkt sich die innerhalb dieser Sphäre liegenden Atome in Bezug auf ihre Anziehung zu Brom gesättigt, oder diese Anziehung wenigstens geschwächt. Das zweite eintretende Bromatom wird also einen möglichst entfernten Ort aufsuchen. Kekulé übertrug seine Betrachtung auf das Phenol und würde sie auch auf die Umwandlung von Nitrobenzol in Dinitrobenzol ausgedehnt haben. Während sie für die Bildung der Bromphenole aus Phenol den Tatsachen entsprach, wäre sie für das Dinitrobenzol unzutreffend

¹⁾ A. 137, 219 (8. 2. 1866).

gewesen. Ferner war bereits bekannt, daß beim Nitrieren von Phenol sich zwei isomere Mononitro-phenole bilden¹⁾. Auch stellte sich später heraus, daß bei der Bromierung von Brombenzol neben dem Hauptprodukt ein isomeres Dibrombenzol entsteht²⁾. Auf rein spekulativem Weg war dasstellungsproblem nicht zu lösen. Erst K ö r n e r s dem Experiment zugänglicher Gedanke der absoluten Ortsbestimmung brachte, wie oben bereits dargelegt, die Lösung; er fand sie ein Jahr später in Kekulés Genter Laboratorium.

Kekulés vorsichtige Art kennzeichnet die Schlußbemerkung dieses Abschnittes, die ich folgen lasse:

„Ich lege diesen Betrachtungen nicht mehr Werth bei als sie verdienen, und ich glaube, daß noch viel Arbeitskraft aufgewendet werden muß, bis derartige Spekulationen für Etwas Anderes gehalten werden können, als für mehr oder weniger elegante Hypothesen; aber ich glaube doch, daß wenigstens versuchsweise Betrachtungen der Art in die Chemie eingeführt werden müssen. Obgleich wir dermalen einer wirklich mechanischen Auffassung in der Chemie noch entbehren, so scheint es mir doch, als müsse und als könne bei dem jetzigen Stand unserer Wissenschaft eine mechanische Betrachtungsweise wenigstens angestrebt werden.“

Bedenken gegen Kekulés Auffassung machte damals B a e y e r³⁾ in seiner Abhandlung: „Ueber Kondensation und Polymerie“ geltend. Er sagt: „Eine solche spezifische Bromanziehung ist schwer zu denken, und es ist wahrscheinlicher, daß die Anziehung, welche auf ein Wasserstoffatom ausgeübt wird, die Resultante der Anziehungen aller anderen Atome ist. Je nachdem die Wirkung des eintretenden Bromatoms in demselben Sinne vor sich geht, wie die Resultante der vorhandenen Anziehungskräfte, oder im entgegengesetzten, wird auch das Wasserstoffatom entweder befestigt oder gelockert werden. So sehen wir z. B. im Chlorätyl, daß der mit CCl verbundene Wasserstoff gelockert worden und leichter angegriffen wird, wie der des unversehrten Methyls.“ Ferner weist B a e y e r darauf hin, daß aus dem Alkohol leicht Aldehyd und nicht das viel beständigere Glykol entsteht. Er schließt seine Darlegung mit einer Ausführung, die sich doch wieder Kekulés Ansicht nähert: „Wie sich bei dem Eintritt eines Chlor- oder Sauerstoffatoms in das Molecül die An-

¹⁾ A. 110, 150 (1859); Ueber die Produkte der Einwirkung von Salpetersäure auf Phensäure; nach J. F r i t z s c h e.

²⁾ A. 164, 176 (1872): Ueber Betadibrombenzol von F. R i e s e.

³⁾ A. Suppl. 5, 85 (1867).

ziehung eines Wasserstoffatoms ändert, welches mit einem anderen Atom Kohlenstoff verbunden ist, läßt sich nicht übersehen, und es ist leicht möglich, daß in dem von Kekulé besprochenen Beispiel vom Brombenzol die dem Brom zunächstliegenden Wasserstoffe fester gebunden sind als im Benzol, wenn die Anziehung des Broms auf den benachbarten Wasserstoff eine Componente in der Richtung der auf das Wasserstoffatom wirkenden Resultante besitzt.“

III. *Synthese aromatischer Säuren, Benzoësäure, Toluylsäure, Xylylsäure*¹⁾. — Einleitend weist Kekulé auf die damals bekannten *Carbonsäure-Synthesen* hin, die „epochemachende Entdeckung, der Bildung der fetten Säuren aus den Cyaniden der Alkoholradicale“ von Frankland und Kolbe²⁾, die Cannizzaro³⁾ und Rossé⁴⁾ auf die aromatischen Carbonsäuren, Simpson⁵⁾ auf die mehrbasischen fetten Säuren ausdehnten; die merkwürdige Beobachtung Wanklyn's⁶⁾, daß die Alkali-metallalkyle sich mit Kohlensäure zu den Alkalisalzen von fetten Säuren verbinden; „die schöne Synthese“ der Salicylsäure von Kolbe und Lautemann⁷⁾; schließlich „die elegante Methode, nach welcher Harnitz-Harnitzky⁸⁾ in neuerer Zeit die fetten und die aromatischen Säuren aus den nächstkohlenstoffärmeren Kohlenwasserstoffen darzustellen gelehrt hat.“

Seine neue Methode sei im wesentlichen eine Umkehrung der Methode von Harnitz-Harnitzky, habe aber vor dieser einen für die Theorie nicht unwesentlichen Vorzug.

Kekulé schildert dann die Art der Auffindung und die Bedeutung seiner neuen Methode in folgender Weise: „Ich will zunächst das Prinzip der Methode andeuten, indem ich den Gedankengang hierhersetze, der ihre Auffindung veranlaßt hat. Es ist kaum zu erwarten, daß ein so indifferenten Körper, wie die Kohlensäure, selbst bei Anwesenheit von Natrium, auf so beständige Substanzen, wie die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe, eine Einwirkung ausüben wird. Wenn man aber in diesen

1) Vgl. Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **19**, 563—568 (1865); Band II, 396; **20**, 241—244 (1865); Band II, 399, 439.

2) A. **65**, 288 (1848).

3) A. **96**, 246 (1855); **119**, 253 (1861).

4) A. Suppl. **1**, 139 (1861).

5) A. **118**, 373 (1861); **121**, 153 (1862); **128**, 351 (1863); **136**, 272 (1865).

6) A. **107**, 125 (1858); **108**, 67 (1858).

7) A. **113**, 125 (1859).

8) A. **132**, 72 (1864); **136**, 121 (1865).

Kohlenwasserstoffen zunächst ein Atom Wasserstoff durch Brom ersetzt und die so dargestellten Substitutionsproducte dann der gleichzeitigen Einwirkung des Natriums und der Kohlensäure aussetzt, so wird das Brom gewissermaßen einen Angriffspunkt für die chemischen Anziehungen darbieten, es wird also zunächst Verbindung hervorrufen und es wird außerdem der Kohlensäure den Ort bezeichnen, an welchem sie nothwendig eintreten muß.

„Man versteht jetzt den Vorzug meiner Methode vor der von H a r n i t z - H a r n i t z k y angegebenen. H a r n i t z verwendet statt des Kohlensäureanhydrids das wirksamere Carbonylchlorid, er hat so Einwirkung auf die Kohlenwasserstoffe selbst, aber die Seitenkette $\Theta\Theta_2H$ wählt sich selbst ihren Ort; man kann diesen Ort weder vor noch nach der Reaction bestimmen und das Product ist demnach nicht mit den verwandten Stoffen vergleichbar. Bei der von mir angewandten Methode bestimmt das Brom den Ort, an welchen die Seitenkette eintritt, und man kann also die gebildete Säure in Bezug auf Molecularconstitution mit anderen verwandten Substanzen vergleichen.

„Ein Beispiel wird deutlicher zeigen, was ich meine. Man stellt aus Benzol durch Substitution Brombenzol dar; man findet andererseits, daß das Phenol bei Einwirkung von Phosphorbromid die Gruppe ΘH gegen Brom austauscht, um dasselbe Brombenzol zu erzeugen. Wenn dann weiter das Brombenzol bei Behandlung mit Natrium und Kohlensäure Benzoësäure bildet, so ist damit der Beweis geliefert, daß in der Benzoësäure die Seitenkette $\Theta\Theta_2H$ genau an demselben Orte steht, der im Phenol von der Gruppe ΘH und im Brombenzol von Brom eingenommen wird.“

Kekulé gewann so aus Brombenzol, Bromtoluol (-p-) und Bromxylool (m-) mit Natrium in Aether oder Benzol und Kohlensäure die Benzoësäure, die bei $175\text{—}175,5^\circ$ schmelzende Toluylsäure und die bei 122° schmelzende Xylylsäure; der letztere Name soll daran erinnern, „daß sie zum Xylool in derselben Beziehung steht wie Toluylsäure zum Toluol und die Benzoësäure zum Benzol“.

IV. *Bromtoluol und Benzylbromid*¹⁾. Diesen Abschnitt beginnt Kekulé mit dem Satz: „Die im Folgenden beschriebenen Versuche haben an sich nur untergeordneten Werth; sie gewinnen ihre Bedeutung dadurch, daß sie einen Fundamentalversuch zur Kritik, der im

¹⁾ A. 137, 188 (1866); Band II. 447.

ersten Abschnitt dieser Mitteilungen zusammengestellten theoretischen Ansichten abgeben.“

Nach der Erörterung der Versuche von Fittig und Glinzer¹⁾, die aus Bromtoluol und Jodmethyl das Xylol dargestellt und gezeigt hatten, daß es verschieden ist von dem von Fittig und Tollens²⁾ aus Brombenzol und Jodäthyl dargestellten Aethylphenyl, sagt Kekulé: „Wäre das Bromtoluol identisch mit Benzylbromid“ — Cannizzaro³⁾ hatte behauptet, Chlortoluol sei identisch mit Benzylchlorid —, „so könnte das Xylol, da es Fittig als identisch mit dem von ihm dargestellten Methylbenzyl erkannt hat, nicht als Dimethylbenzol angesehen werden, wie die oben entwickelte Theorie der Eigenschaften und der Abkömmlinge des Xylols wegen thut. Im Benzylbromid muß das Brom nothwendig in der Seitenkette angenommen werden; das Benzylbromid ist Phenylo-methylbromid.“

Kekulé stellte das Benzylbromid aus Benzylalkohol und Bromwasserstoff her, das „ausnehmend leicht doppelte Zersetzung“ zeigt und das völlig verschieden ist von dem aus Toluol durch Einwirkung von Brom bereiteten, sehr wenig reaktionsfähigen Bromtoluol.

Dann erörtert Kekulé eingehend die gechlorten Toluole. Einige Zeit vorher hatte Beilstein⁴⁾ behauptet, daß das von Cannizzaro durch Behandlung von siedendem Toluol hergestellte, mit dem aus Benzylchlorid identische Chlortoluol auch aus Toluol und Chlor in der Kälte entstehe. Kekulé bezweifelte diese Angabe nach seinen Erfahrungen beim Vergleich von Benzylbromid und Bromtoluol und sprach die Absicht aus, diesen Gegenstand aufzuklären. Allein bald darauf zeigte Beilstein im Verein mit G. Geitner⁵⁾, daß Chlor nur in der Hitze den Wasserstoff der Methylseitenkette im Toluol substituiert, dagegen in der Kälte den Wasserstoff des Benzolrestes; besonders leicht, wenn man nach dem Vorgang von Hugo Müller⁶⁾ dem Toluol etwas Jod zusetzt.

Wie bereits erwähnt, reihen sich daran eine Anzahl anderer unter Kekulé's Augen und Leitung ausgeführter Arbeiten von Wilhelm Körner, August Mayer und Théodore Swarts, von denen die Untersuchung

1) A. 133, 47 (1864).

3) A. 96, 246 (1865); vgl. 141, 198 (1867).

5) A. 139, 331 (1866).

2) A. 131, 303 (1864).

4) A. 116, 338 (1860).

6) Z. f. Ch. 5, 99 (1862).

„*Ueber einige Substitutionsproducte des Benzols*“ von August Mayer¹⁾ von Kekulé veranlaßt worden ist. Darin werden die Bildung von Brombenzol aus Benzol mit Brom sowie aus Phenol mit Dreifach-Bromphosphor und Brom, ebenso von Dibrombenzol aus Bromphenol, ein Tri- und ein Tetrabrombenzol beschrieben. Die Brombenzole werden nitriert und so Mononitro-tri-, Binitrotribrombenzol, Mononitrotetrabrombenzol gewonnen.

Eine kleine Abhandlung Kekulés aus dem Jahre 1866

„*Ueber die Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure*“²⁾

gibt zunächst die Geschichte der Reaktion, die er oft angewandt habe und neuerdings Beilstein³⁾ besonders deshalb empfohlen habe, weil man so in mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen das sämtliche $\text{N}\Theta_2$ in NH_2 umwandeln könne. Für Kekulé ist die Reaktion von theoretischem Interesse. Beilstein wende stets einen Ueberschuß von Zinn an, so daß Zinnchlorür entstehe. Allein fertig gebildetes Zinnchlorür wirke bei Anwesenheit von Salzsäure ebenfalls reduzierend, er habe so Nitrobenzol zu Anilin reduziert.

Für den Verlauf der Reduktion bei mehrfach nitrierten Substanzen sei wesentlich die Natur des Lösungsmittels, die Löslichkeit oder Unlöslichkeit der zu reduzierenden Substanz und des bei der unvollständigen Reduktion entstehenden Zwischenprodukts entscheidend. Verwendet man Zinn und wäßrige Salzsäure, so entsteht nur Paraphenylendiamin⁴⁾ aus Binitrobenzol. Löst man dagegen Binitrobenzol in Alkohol, setzt die zur halben Reduktion nötige Menge Zinn zu und leitet Salzsäuregas ein, so entsteht Paranitroanilin. „In diesen Bedingungen kann also, weil das zu reducirende Material in Lösung ist, das durch halbe Reduction entstehende Zwischenproduct erhalten werden.“ Das Verfahren habe den Vorzug, daß man das Reduktionsmittel genau abwiegen könne.

Kekulé ist auf diese Reaktion später nicht mehr zurückgekommen. Erst 1886 haben Richard Anschütz und Fritz Heusler⁵⁾ den Gedanken Kekulés, durch Abwägen des Reduktionsmittels die Reduk-

1) A. **137**, 219 (1866).

2) Z. f. Ch. N. F. **2**, 695 (1866); Bd. II, 456.

3) A. **130**, 242 (1864).

4) A. **93**, 357 (1855) schlug Arppe vor, das von Muspratt und A. W. Hofmann beschriebene Reduktionsprodukt des gewöhnlichen Binitrobenzols Paranitranilin zu nennen zum Unterschied von isomeren Nitranilin, das Arppe aus Pyrotartonitranil dargestellt hat; vgl. A. **90**, 149 (1854).

5) B. **19**, 2161 (1886).

tion bei mehrfach nitrierten aromatischen Substanzen durchzuführen. weiter verfolgt. Sie verwendeten jedoch statt Zinn das in Alkohol lösliche Zinnchlorür. Wie vorauszusehen war, entsteht beim Zutropfen der Auflösung der für ein Nitrosyl berechneten Menge Zinnchlorür in mit Salzsäure gesättigtem Alkohol zu einer alkoholischen Lösung von m-Dinitrobenzol das m-Nitranilin.

Verwendet man o,p-Dinitrotoluol, so entsteht, *was nicht vorauszusehen war*, o-Amido-p-nitrotoluol, während das o,p-Dinitrotoluol durch alkoholisches Schwefelammonium zu o-Nitro-p-amidotoluol reduziert wird.

Kurz bevor Kekulé von Gent nach Bonn übersiedelte, veröffentlichte er eine Untersuchung

„*Ueber das Nitrotoluol*“¹⁾.

In dem direkten Nitrierungsprodukt von Toluol suchte Kekulé neben dem festen, bei 237° siedenden Nitrotoluol eine isomere Modifikation durch fraktionierte Destillation abzuscheiden. In der Tat erhielt er eine bei 220—225° übergehende Fraktion, in der er ein Gemenge von festem Nitrotoluol mit dem bei 205° siedenden Nitrobenzol sah. Kekulé hatte aber tatsächlich das flüssige isomere Nitrotoluol unter Händen, wie zwei Jahre später Beilstein und Kuhlberg²⁾ bewiesen. Sie hatten das Dinitrotoluol mit Schwefelammonium zu Para-nitrotoluidin reduziert und mittelst der Diazoverbindung das Amidyl eliminiert. Sie fanden, daß das so erhaltene flüssige Nitrotoluol bei 222—223° siedet, daß beim Nitrieren von Toluol das feste p- und das flüssige o-Nitrotoluol nebeneinander entstehen und durch fraktionierte Destillation getrennt werden können. Auf diese Weise ist Kekulé um die Entdeckung des o-Nitrotoluols gekommen.

Die Abhandlung

„*Einwirkung von Brom auf Anilin*“ von Aug. Kekulé³⁾,

leitet er durch folgende Betrachtungen ein: Während bei der Einwirkung von Jod auf Anilin leicht Monojodanilin entsteht, hatte man durch Behandlung von Anilin mit Chlor oder Brom seither nur Trichloranilin und Tribromanilin erhalten. Kekulé wollte untersuchen, ob das von A. W. Hofmann aus Jod und Anilin bereitete Jodanilin⁴⁾ dieselbe Konstitution besitzt wie das zuerst aus Chlorisatin und aus Bromisatin

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 225 (1867); Band II, 458.

²⁾ Z. f. Ch. N. F. 5, 280, 521 (1869).

³⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 687 (1866); Band II, 453. ⁴⁾ A. 67, 61 (1848).

gewonnene Chloranilin und Bromanilin ¹⁾, obgleich es nicht wie die beiden letzteren in Oktaedern krystallisiert. Denn manche Chemiker „(H o f m a n n, diese Zeitschr. 1846, 283)“ waren geneigt, dem Jodanilin infolge der Verschiedenheit seiner Krystallform von der des Chlor- und des Bromanilin eine ganz andere Konstitution zuzuschreiben.

Zunächst schien es Kekulé „von Wichtigkeit nachzuweisen, nicht nur, daß das Jodanilin ein wahres Substitutionsproduct, sondern auch, daß es das dem gewöhnlichen Monochloranilin und Monobromanilin entsprechende Substitutionsderivat des Anilins ist“.

Schon früher (S. 314) hatte Kekulé aus Jodbenzol das Jodnitrobenzol dargestellt. Jetzt führte er es in Jodanilin über. „Das so dargestellte Jodanilin ist identisch mit dem durch substituierende Einwirkung von Jod auf Anilin entstehenden Product; es schmilzt bei 60 °.“

Versuche von G r i e s s ²⁾ ergänzten diese Beweisführung. Er hatte die beiden bekannten Nitroaniline ³⁾ diazotiert und die Diazoverbindungen durch Jodwasserstoff in die beiden entsprechenden isomeren Jodnitrobenzole übergeführt. Das Alpha-nitranilin lieferte dabei das von Kekulé durch Nitrieren von Jodbenzol dargestellte Jodnitrobenzol und dieses durch Reduktion A. W. H o f m a n n s Jodanilin. Kekulé hatte die oben beschriebenen Versuche bereits ausgeführt, als er die Abhandlung von G r i e s s kennen lernte.

Aus dem Jodanilin erhielt Kekulé durch Diazotieren und Zersetzen des salpetersauren Diazojodbenzols mit Jodwasserstoffsäure dasselbe Dijodbenzol, das er früher durch Einwirkung von Jod und Jodsäure auf Benzol bereitet hatte.

Um nur ein Wasserstoff im Anilin durch Brom zu substituieren, ließ Kekulé entweder dampfförmiges, mit Luft gemischtes Brom auf Anilin. oder eine Benzollösung von Brom auf eine Lösung von Anilin in Benzol einwirken. Stets entstand neben bromwasserstoffsäurem Anilin ein Gemenge von Monobromanilin, Dibromanilin und Tribromanilin; das so gebildete Monobromanilin ist identisch mit dem in Oktaedern krystallisierenden gewöhnlichen Monobromanilin.

Bei der Destillation des Gemenges der Reaktionsprodukte, denen erst das bromwasserstoffsäure Anilin durch Wasser entzogen, dann erst Salzsäure und hierauf Ammoniak zugesetzt worden war, trat die Bildung

¹⁾ A. 53, 12 (1845).

²⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 217 (1866).

³⁾ Vgl. A. 121, 281, Anm. ²⁾ (1862).

eines Harzes ein, das einen *blauen Farbstoff* enthielt. Durch Auskochen des in Salzsäure unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure erhielt Kekulé kleine Mengen stahlblauer Nadeln von *salzsaurem Amidoazobenzol*, von dessen Bildung man sich schwer Rechenschaft geben kann.

Bei der Bearbeitung seines Lehrbuches war Kekulé im Laufe des Jahres 1865 bei den aromatischen Azo- und Diazoverbindungen angelangt, für deren Auffassung er in den §§ 1729—1769, die den zweiten Band abschließen, in mustergültiger Weise die theoretische Grundlage schuf. Seine Ansichten legte er seinen Fachgenossen in zwei ausgezeichneten Abhandlungen vor, die auch neue Beobachtungen enthielten, sie sind gleichzeitig mit mehreren anderen Mitteilungen aus Kekulé's Laboratorium bei der Redaktion der Zeitschrift für Chemie eingegangen. Ich stelle die Abhandlung

„*Ueber die Constitution der Diazoverbindungen*“¹⁾.

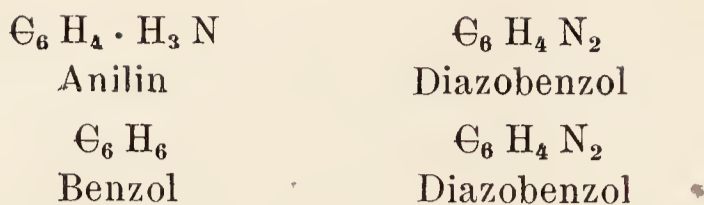
voraus, obgleich sie wohl zufällig hinter die Abhandlung geraten ist, in der Kekulé die Diazoverbindungen mit den Azoverbindungen vergleicht und seine technisch so wichtig gewordene Umwandlung des Diazoamidobenzols in das Amido-azobenzol beschreibt.

Kekulé leitet seine Abhandlung folgendermaßen ein: „Seit langer Zeit wohl haben neue Körperklassen die Aufmerksamkeit der Chemiker nicht in so hohem Maße und so mit Recht in Anspruch genommen, wie die von G r i e s s²⁾ entdeckten Diazoverbindungen. Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Substanzen sind mehrfach Vermuthungen ausgesprochen worden; es will mir indessen scheinen, als schließe sich keine derselben den Thatsachen in hinlänglich befriedigender Weise an.“

„G r i e s s selbst hat in allen seinen Abhandlungen theoretische Betrachtungen, wie er selbst sagt, fast vollständig vermieden. Er macht darauf aufmerksam, daß man die Diazoverbindungen entweder mit den Amidoderivaten, aus welchen sie entstehen, oder auch mit den Substanzen, aus welchen diese Amidoderivate erhalten werden, vergleichen kann. Man kann dann entweder sagen: *drei* Atome Wasserstoff des Amidoderivats seien durch *ein* Atom-Stickstoff vertreten, oder zwei Wasserstoffatome der normalen Substanz seien durch die ihnen äquivalente Gruppe N₂ ersetzt, z. B.:

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. **2**, 700 (1866); Band II, 466.

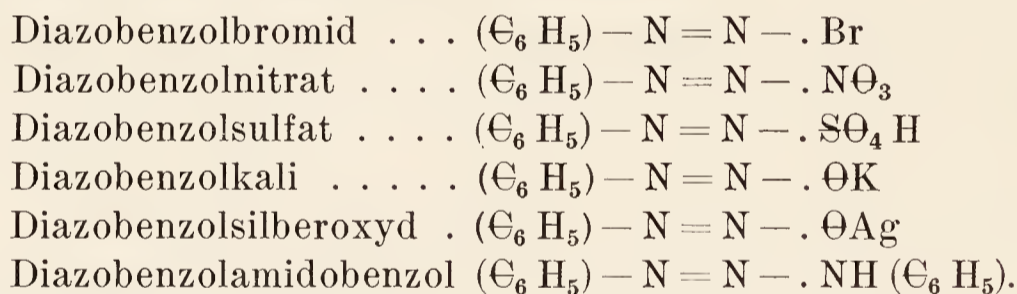
²⁾ I. Abh. A. **113**, 205 (1860); II. Abh. A. **117**, 1 (1860); III. Abh. A. **121**, 25 (1862); IV. Abh. A. **137**, 39 (1865).



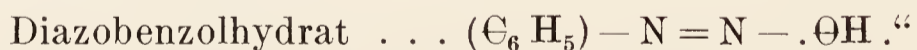
„Die Constitution dieser zweiwerthigen Gruppe N_2 kann leicht aus den Grundprincipien der Atomigkeit abgeleitet werden, worauf Erlenmeyer und Butlerow speciell aufmerksam gemacht haben (Erlenmeyer, diese Zeitschrift 1861, 176 und 1863, 678, Butlerow ebenda 1863, 511; vgl. ferner Handwörterb. 8, 698 (1863). ($-\text{N}=\text{N}-$).“

Kekulé führt dann weiter aus, daß es mit seiner Benzoltheorie schwer vereinbar sei, anzunehmen, die zweiwertige Gruppe N_2 ersetze zwei Wasserstoffe des Benzols. „Die Wasserstoffatome nehmen nämlich im Benzol *nichtbenachbarte* Orte ein und ein Vertreten zweier nichtbenachbarter Wasserstoffatome durch ein zweiwerthiges Atom oder eine zweiwertige Gruppe ist mindestens unwahrscheinlich. Ich vermuthe daher, daß die zweiwerthige Gruppe N_2 nur an einer Stelle mit dem Kohlenstoff des Benzols oder für complicirtere Diazoverbindungen mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in Verbindung steht, und daß also in allen Diazoderivaten des Benzols noch fünf vom Benzol herrührende Wasserstoffatome vorhanden sind.

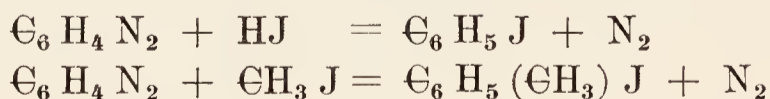
„Die einfachsten Verbindungen des Diazobenzols, z. B., können dann durch folgende Formeln ausgedrückt werden:



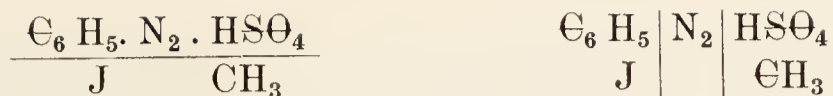
Das freie Diazobenzol, dessen Existenz von Griess angenommen wurde, sei wahrscheinlich:



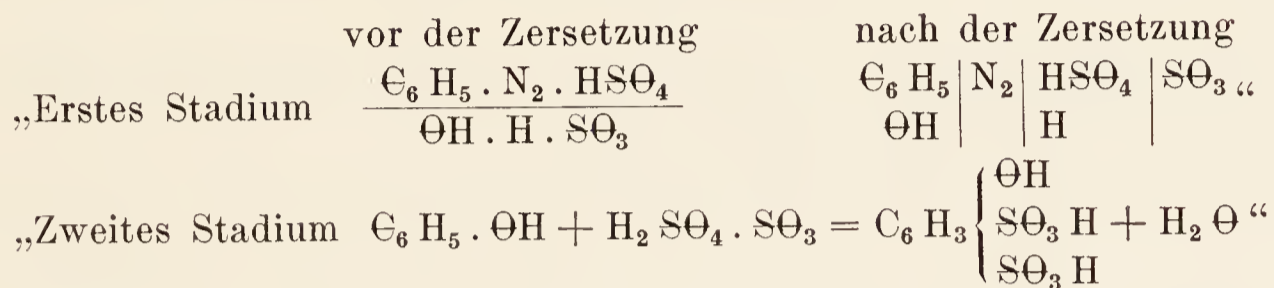
Dann erörtert Kekulé die wichtigsten Metamorphosen der Diazoverbindungen. Er weist daraufhin, daß bei Annahme der Formel des Diazobenzols von Griess dieses mit Jodmethyl das Jodmethylbenzol hätte geben sollen,



Er habe sich aber überzeugt, daß entsprechend seiner Auffassung das Diazobenzolsulfat mit Jodmethyl und mit Jodäthyl neben Jodbenzol und Stickstoff die Methyl- und die Aethylschwefelsäure liefern.



Durch seine Theorie der Diazoverbindungen ist Kekulé veranlaßt worden, sich mit den Phenolsulfosäuren zu beschäftigen. G r i e s s hatte durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Diazobenzolsulfat eine Säure erhalten, die er Disulfophenylensäure nannte, von der Kekulé zeigte, daß sie nichts anderes als ein Sulfoderivat des Phenols ist, und die Reaktion in zwei Phasen verläuft:

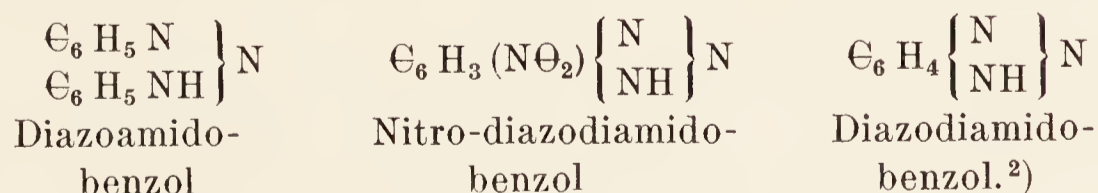


In allen Diazoverbindungen, deren Existenz in freiem Zustand nachgewiesen sei, z. B. in Diazonitrophenol, in Diazo-dinitrophenol, in Diazosalicylsäure, in Diazobenzolsulfosäure usw. könne angenommen werden, daß die durch eine Verwandtschaftseinheit mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns in Verbindung stehende Stickstoffgruppe N_2 durch eine zweite Verwandtschaftseinheit mit dem Sauerstoff des Phenols oder überhaupt mit irgend einer sauerstoffhaltigen Seitenkette in Bindung trete.

Auf die Bildung freier Diazoverbindungen sei wohl die Stellung der Seitenketten von Einfluß; man würde jedenfalls freie Diazoverbindungen dann für wahrscheinlicher halten müssen, wenn die beiden Seitenketten benachbarte Orte einnehmen.

Bei dem Phenylendiamin (Diamidobenzol), das die Amidgruppen benachbart enthält, sei die Bildung eigentümlicher, in sich selbst geschlossener Diazoamidoverbindungen möglich. Als derartiges Diazoderivat könnte der Körper angesehen werden, den A. W. H o f m a n n ¹⁾ bei der Behandlung des Nitrophenylendiamins mit salpetriger Säure erhielt.

„Die Analogie derartiger Diazo-amidoderivate mit den aus Monoamidoderivaten entstehenden Diazo-amidoverbindungen tritt in folgenden Formeln deutlich hervor“:



¹⁾ A. 115, 249 (1860).

²⁾ B. 9, 222 (1876) beschrieb L a d e n b u r g das von ihm aus o-Phenylen-

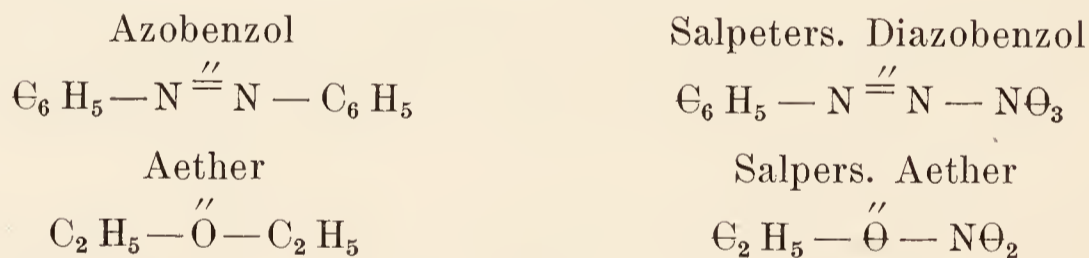
Diese Ausführungen Kekulé nahmen die meisten seiner Fachgenossen an. Allein nach einiger Zeit regte sich der Widerspruch gegen die Formel —N=N— für die Diazogruppe. Für Kekulé, der im Stickstoff ein konstant dreiwertiges Element sah, war für die Diazogruppe eine andere Formel nicht denkbar. Dagegen gab es für die Anhänger der wechselnden Drei- und Fünfwertigkeit des Stickstoffs, zu denen *Blomstrand*¹⁾ gehörte, eine andere Möglichkeit; er legte 1869 der Diazogruppe die Formel $\text{—}\overset{\text{|||}}{\text{N}}\text{—}$ bei, ließ also das eine Stickstoffatom als fünfwertiges Element

wirken, wie nach seiner Ansicht in den Ammoniumverbindungen, in denen Kekulé Molekular-Additionen sah.

Ohne *Blomstrand's* Ansicht zu kennen, sprach sich 1871 *Adolf Strecker*²⁾, der mit *Peter Römer* damals die Reduktion der

diamin mit salpetriger Säure erhaltene Diazo-amidobenzol, das er Amido-azophenylen nannte; später erhielt es die Namen Azimido-benzol und 1, 2, 3-Bentriazol.

¹⁾ Vgl. „Die Chemie der Jetztzeit vom Standpunkte der elektrochemischen Auffassung aus Berzelius Lehre entwickelt von Christian Wilhelm *Blomstrand*.“ Heidelberg. 1869. In einer Anmerkung S. 273/74 macht *Blomstrand* auf zwei Druckfehler in Kekulé's Lehrbuch Bd. II Seite 742 und 721 aufmerksam. Auf Seite 742 vergleicht Kekulé das Azobenzol und das salpetersaure Diazobenzol mit Aether und Salpetersäureäther:



Dort steht statt $\text{C}_2\text{H}_5\text{—}\overset{\text{''}}{\text{O}}\text{—NO}_2$ irrtümlich $\text{C}_6\text{H}_5\text{—}\overset{\text{''}}{\text{O}}\text{—NO}_3$. *Blomstrand* stellt nur NO_2 statt NO_3 richtig. Daß es C_2H_5 statt C_6H_5 heißen muß, hat auch *Blomstrand* übersehen.

Seite 721 findet *Blomstrand* statt



und knüpft daran die Kekulé gegenüber sehr wenig angebrachte Bemerkung, die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{HN}\overset{\text{''}}{\text{O}}_3$ deute darauf hin, „daß dem Verfasser diese Art Salzbildung nicht ganz normal erschienen ist“. Er erlaubt sich diese Bemerkung, obgleich er nicht nur aus seiner ersten Verbesserung S. 742 die richtige Formel für salpetersaures Diazobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2 \cdot \text{NO}_3$ ersehen konnte, sondern sich auch S. 718 und 723 diese Formel und sich S. 731, 732, 733, 734, 735 die richtigen entsprechenden Formeln für salpetersaure substituierte Diazobenzole finden. In dem *einen* Fall S. 742 handelt es sich wirklich nur um einen Druckfehler.

²⁾ *B.* 4, 786 (1871); *Z. f. Ch. N. F.* 7, 481 (1871).

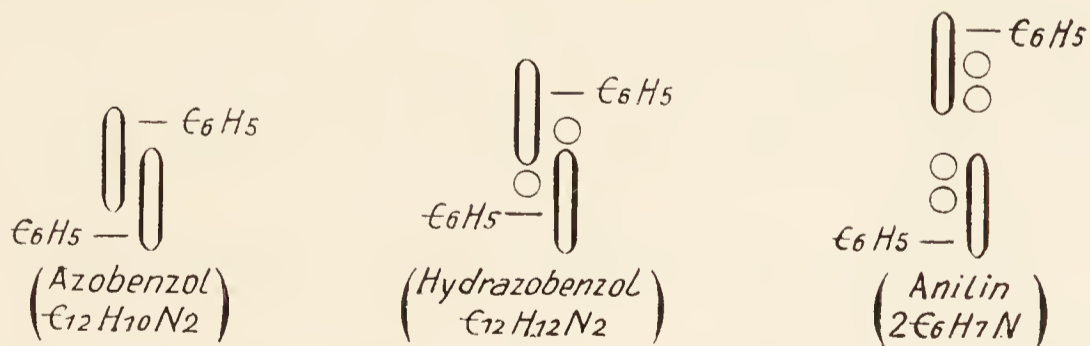
Diazoverbindungen mit sauren schwefligsauren Alkalien untersuchte, ebenfalls zu Gunsten der Formel $\begin{array}{c} -\text{N}- \\ ||| \\ \text{N} \end{array}$ der Diazogruppe aus und ihm pflichtete 1874 Erlenmeyer¹⁾ bei. Blomstrand²⁾ reklamierte daraufhin die Priorität für diese Auffassung der Diazoverbindungen als Ammoniumsalze.

A. Strecker und P. Römer hatten damals einen Abkömmling des Phenylhydrazins²⁾, das phenylhydrazinsulfonsaure Kalium, dargestellt und aus dem Diazid der Sulfanilsäure die erste aromatische Hydrazinverbindung, die Hydrazinbenzolsulfosäure, bereitet. Emil Fischer³⁾ lehrte dann das Phenylhydrazin selbst kennen, in der ausgezeichneten Arbeit, mit der er seine glänzende Laufbahn begann. Er trat für Kekulé's Formulierung der Diazogruppe $-\text{N}=\text{N}-$ ein auf Grund der Umwandlung der Diazoverbindungen in Phenylhydrazin, dem unzweifelhaft die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{NH}_2$ zukomme, und weil sich mit ihr die Bildung der gemischten Azoverbindungen aus Diazoverbindungen leichter deuten ließe, ohne Annahme von Umlagerungen.

An Kekulé's Darlegung der Konstitution der Diazoverbindungen reihe ich die schöne Abhandlung, in der er die

„*Beziehung zwischen den Diazoverbindungen und den Azoverbindungen und Umwandlung des Diazoamidobenzols in Amidoazobenzol*“⁴⁾

darlegt. Kekulé verweist einleitend auf eine Abhandlung seines Assistenten Glaser⁵⁾, in der bereits seine Ansicht über die Konstitution des Azobenzols mitgeteilt worden sei. Dort sind die Beziehungen zwischen Azobenzol, Hydrazobenzol und Anilin durch folgende halbgraphische Formeln veranschaulicht:



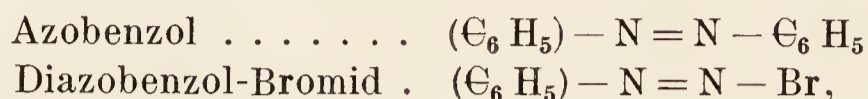
Glaser hatte damals gefunden, daß bei der Oxydation von Anilin mit Kaliumpermanganat Azobenzol entsteht. Daran anknüpfend sagt

¹⁾ B. 7, 1110 (1874). ²⁾ B. 8, 51 (1875). ³⁾ A. 190, 67 (1877); B. 8, 589, 1005 (1876).

⁴⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 689 (1866); Band II, 462.

⁵⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 308 (1866).

Kekulé: „Vergleicht man die Formel des Azobenzols mit der im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Formel des Diazobenzol-bromids oder entsprechender Verbindungen



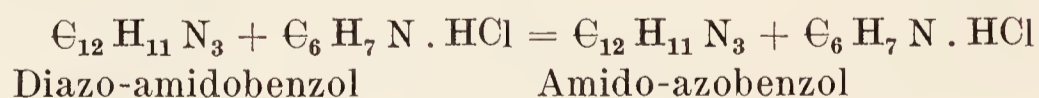
so sieht man leicht, daß beide Formeln einen gemeinschaftlichen Theil enthalten, nämlich: $(\text{C}_6\text{H}_5) - \text{N} = \text{N} -$.

„Das Diazo-amidobenzol ist isomer mit der von *G r i e s s* und *M a r t i u s*¹⁾ untersuchten und als Amido-diphenylimid bezeichneten Base, von der ich in einem der vorhergehenden Abschnitte (S. 325) zeigte, daß sie auch bei der Einwirkung von Brom auf Anilin gebildet wird.“ Kekulé zieht den Namen Amido-azobenzol vor, weil man im Diphenylimid zwei durch Kohlenstoffaffinitäten zusammengehaltene Benzolreste annehmen müßte.

Er erinnert daran, daß die Formel, die er für das Amido-azobenzol gebrauche, mit der Ansicht zusammenfällt, die *F i t t i g*²⁾ und später *E r l e n m e y e r*³⁾ über die Konstitution der Diazo-amidoverbindungen ausgesprochen hatten.

G r i e s s und *M a r t i u s* hatten gefunden, daß es bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine alkoholische Lösung von Anilin von der Temperatur abhängt, ob Diazo-amidobenzol oder Amido-diphenylimid, also Amidoazobenzol entsteht. Diese Beobachtungen veranlaßten Kekulé, sich experimentell mit den beiden Themen von folgendem Gesichtspunkt aus zu beschäftigen:

„Die eben entwickelten Ansichten ließen es wahrscheinlich erscheinen, daß das Diazo-amidobenzol in geeigneten Bedingungen in Amido-azobenzol würde übergehen können, und ich habe denn auch gefunden, daß diese Umwandlung leicht und vollständig erfolgt, wenn man Diazo-amidobenzol in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Anilin einige Zeit sich selbst überläßt. Die Reaction kann durch folgende Formelgleichung ausgedrückt werden:

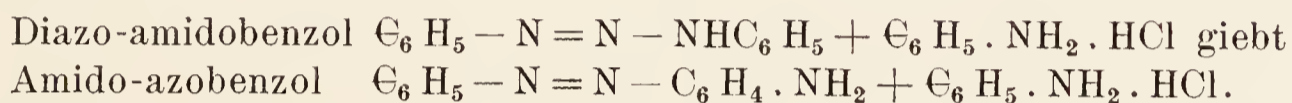


„Diese Gleichung scheint freilich auf den ersten Blick sehr wenig zu sagen, um so weniger, als auf beiden Seiten salzsaures Anilin fungiert; sie giebt über den Mechanismus der Umwandlung keinerlei Aufschluß, aber sie ist nichtsdestoweniger ein wahrer Ausdruck der Thatsache, und sie zeigt

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 132 (1866). ²⁾ A. 124, 284 (1862). ³⁾ Z. f. Ch. 6, 680 (1863).

deshalb, daß empirische Zersetzungsgleichungen, die nur die entstehenden Producte mit den angewandten Materialien in Gleichung setzen, verhältnismäßig wenig Werth haben.“

Daran knüpft Kekulé folgende lehrreiche Betrachtung: „Der Mechanismus dieser Metamorphose, die zur Noth als moleculare Umlagerung aufgefaßt werden könnte — (eine Reaktion, die nach meiner Ansicht so gut wie nie vorkommt, insofern fast alle sogenannten molecularen Umlagerungen auf doppelte Zersetzung zurückgeführt werden können) —, ist offenbar folgender: Der im Diazo-amidobenzol durch Vermittlung des Stickstoffs gebundene Anilinrest $\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ wird durch das einwirkende Anilinsalz verdrängt; ein gleich zusammengesetzter Anilinrest tritt jetzt durch Vermittlung des Kohlenstoffs mit den zwei Stickstoffatomen in Bindung:



„Da bei der Umwandlung des Diazo-amidobenzols in Amido-azobenzol stets eine dem verbrauchten Anilinsalz gleich große Menge von Anilinsalz wieder in Freiheit gesetzt wird, so ist es einleuchtend, daß eine verhältnismäßig kleine Menge von salzsaurem Anilin eine große Menge von Diazo-amidobenzol in Amido-azobenzol umzuwandeln im Stande ist, was denn auch durch den Versuch Bestätigung findet. Das Anilinsalz wirkt gewissermaßen, wenn man sich dieses Ausdrucks bedienen will, als Ferment.“

Auf seine Beobachtungen gestützt, setzt Kekulé auseinander, daß die von G r i e s s und M a r t i u s angewendete Darstellungsmethode auf die Umwandlung des Diazo-amidobenzols in Amido-azobenzol auf die Wirkung von salzsaurem Anilin zurückzuführen sei und nicht auf die höhere Reaktionstemperatur, wohl aber beanspruche die Reaktion Zeit.

Er sei „im Augenblick damit beschäftigt mit dem Amido-azobenzol homologe Basen darzustellen.“ Man sähe „nämlich leicht, daß die im Vorhergehenden angegebenen Bildungsweisen des Amido-azobenzols zahlreiche entsprechende und sozusagen demselben Typus zugehörige Basen wahrscheinlich erscheinen läßt. Man kann in einer Diazo-amidoverbindung den einen oder den anderen Bestandtheil nach Willkür wechseln und dann durch Einwirkung eines entsprechenden Amidoderivats eine dem Amido-azobenzol ähnliche Verbindung darstellen.“

Kekulé hatte einen Weg zur Gewinnung zahlloser sogenannter gemischter Azoverbindungen, von denen viele in der Farbstoffindustrie eine

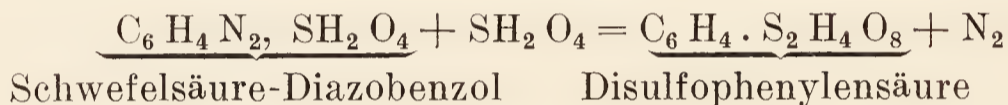
große Rolle spielen sollten, aufgefunden, den er selbst aber nicht weiter verfolgte. Nach der Aufklärung der Reaktion hatte sie für Kekulé kein Interesse mehr.

Die Abhandlung schließt mit der Andeutung von Reaktionen, durch die experimentell der Beweis geliefert werden könne, daß das Amidobenzol tatsächlich ein Amidoderivat des Azobenzols sei.

Auf das Ergebnis von Kekulés Untersuchung

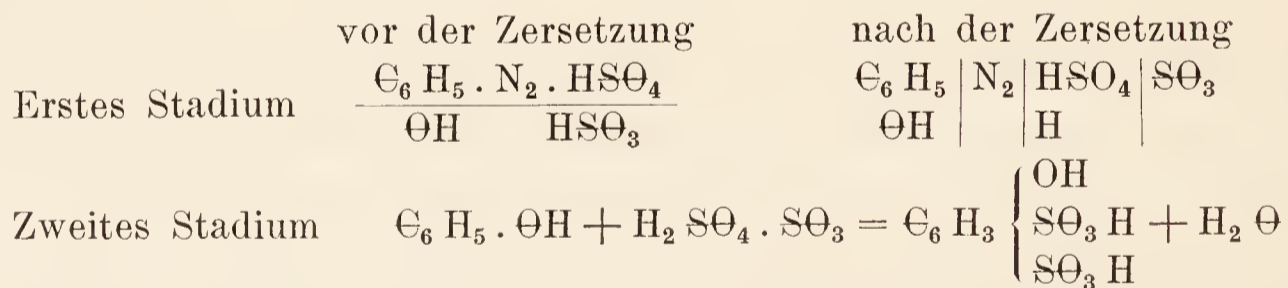
„*Ueber Phenoldisulfosäure*“¹⁾,

mit der seine Arbeiten über die Phenolsulfosäuren einsetzen, habe ich bereits in der Besprechung seiner Theorie der Diazoverbindungen hinzuweisen gehabt (S. 327). Griess hatte in seiner IV. Abhandlung²⁾ „Ueber eine neue Classe organischer Verbindungen, in denen Wasserstoff durch Stickstoff vertreten ist“ u. a. das Produkt der Umsetzung von schwefelsaurem Diazobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure beschrieben und es entsprechend der durch die Gleichung



veranschaulichten Auffassung, als *Disulfo-phenylensäure* bezeichnet.

Kekulés Scharfsinn erkannte auf Grund seiner Theorie der Diazoverbindungen, daß hier zwei Reaktionen nacheinander verlaufen, die er, wie bereits S. 327) erwähnt, an der Hand folgender Schemata veranschaulichte:



Um die Richtigkeit seiner Ansicht zu prüfen, stellte Kekulé in Gemeinschaft mit L e v e r k u s durch Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenol die Phenoldisulfosäure dar, die sich vollständig identisch erwies mit der nach Griess aus schwefelsaurem Diazobenzol mit konzentrierter Schwefelsäure bereiteten vermeintlichen Disulfo-phenylensäure.

Dann erwähnt Kekulé, daß der Körper, den man jetzt als Phenylschwefelsäure bezeichne und als den sauren Phenyläther der Schwefel-

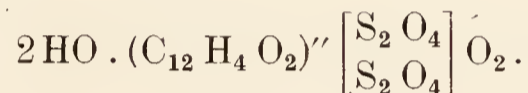
¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 693 (1866); Band II, 472.

²⁾ A. 137, 69 (1865).

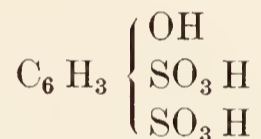
säure ansehe, unstreitig als Phenolsulfosäure aufzufassen sei, wie er später zeigen werde. Dies ergebe sich schon aus der Existenz der Phenoldisulfosäure, die offenbar aus vorher erzeugter Phenolmonosulfosäure gebildet worden sei. Auch die aus Anilin mit Schwefelsäure bereitete Säure sei ein Sulfoderivat des Anilins: Anilinsulfosäure oder Amidobenzolsulfosäure.

Kekulé schließt seine Mitteilung mit folgenden Bemerkungen: „Wenn die Ansichten, die ich früher über die Constitution der aromatischen Substanzen veröffentlicht habe, richtig sind, so müßten sechs verschiedene Modificationen der Phenoldisulfosäure existiren. Eine derselben ist wohl die Substanz, die Duppa (Ann. Ch. Pharm. 103, 346) durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Salicylsäure dargestellt hat“¹⁾.

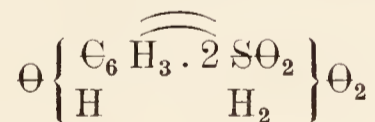
Unabhängig von Kekulé hat damals in Kolbes Laboratorium C. Weinhold²⁾ über die Sulfurierung des Phenols gearbeitet und die entstandene Substanz als Oxyphenylen-disulfosäure bezeichnet, ihr folgende Formel beilegend:



Vergleicht man diese Formel mit der von Kekulé aufgestellten Formel für die Phenoldisulfosäure



so erkennt man, wie überlegen Kekulés Benzoltheorie den Kolbeschen veralteten Anschauungen ist, die es nie erlaubt hätten, die Existenzmöglichkeit von sechs isomeren Phenoldisulfosäuren vorauszusagen. Staedeler³⁾, der kurz darauf Weinholds Versuche wiederholte, gab der Phenoldisulfosäure die Formel



und den Namen Phenetyl-disulfosäure; er legte dem Radikal C_6H_3 den Namen „Phenetyl“ bei, brachte also das Phenol-hydroxyl im Namen nicht zum Ausdruck.

¹⁾ Da bei Duppas Versuch die Salicylsäure Kohlendioxyd verliert, so ist die entstehende Phenoldisulfosäure sehr wahrscheinlich identisch mit der aus Phenol unmittelbar bereiteten Säure.

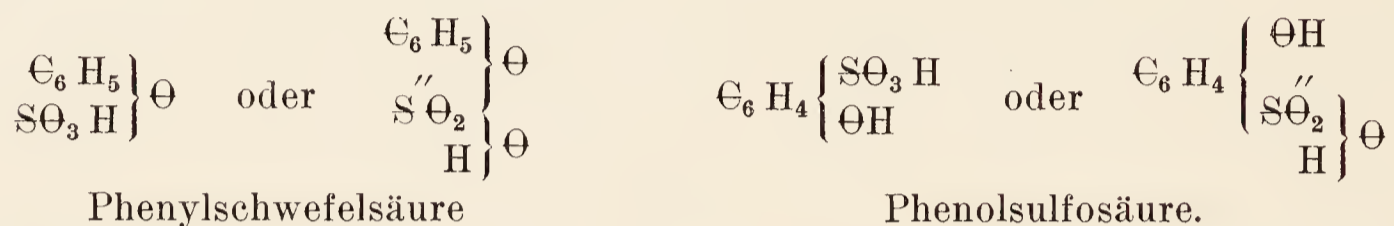
²⁾ A. 143, 58 (1867); Z. f. Ch. N. F. 3, 590 (1867).

³⁾ A. 144, 299 (1867).

Schon Anfang März 1867 erschien die in der Abhandlung über Phenol-disulfosäure in Aussicht gestellte Mitteilung

„*Ueber die Sulfosäuren des Phenols*“¹⁾).

In der Einleitung entwickelt Kekulé ausführlich seine Ansicht, daß bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf Phenol nicht der saure Schwefeläther des Phenylalkohols²⁾, sondern ein Substitutionsprodukt des Phenols, die Phenolsulfosäure, entstehe, und erläuterte die beiden Anschauungen durch folgende Formeln:



Glücklicher als bei der Untersuchung der Nitrotoluole entdeckte Kekulé, daß beim Sulfurieren des Phenols nicht eine, sondern zwei isomere Phenolmonosulfosäuren gebildet werden, die er Phenol-Parasulfosäure und Phenol-Metasulfosäure nennt; sie lassen sich mit Hilfe der Kali-, Natron- oder Bleisalze voneinander trennen, wobei die Salze der Phenol-Parasulfosäure zuerst krystallisieren.

Um experimentell zu beweisen, daß in diesen Phenolmonosulfosäuren das Phenolhydroxyl noch vorhanden ist, wandelte er sie durch Erhitzen mit Aetzkali und dem Jodid des betreffenden Alkohols, in Methyl- und Aethyl-Phenol-Monosulfosäuren um. Er bediente sich also derselben Methode, nach der A. L a d e n b u r g³⁾ kurz vorher in Kekulé's Laboratorium die Paraoxybenzoësäure in Anissäure und Aethylparaoxybenzoësäure umgewandelt hatte.

Um die so dargestellten methylhaltigen Salze mit den Salzen der aus Anisol bereiteten Sulfosäure vergleichen zu können, behandelt Kekulé Anisol mit Schwefelsäure. Aber die Kalisalze der Methylphenol-para- und Methylphenol-meta-sulfosäure gleichen sich so sehr, daß Kekulé nicht entscheiden kann, welche der beiden Methylphenolsulfosäuren er aus Anisol erhalten hat, oder ob daraus beide nebeneinander entstanden sind.

Am Schlusse dieser Abhandlung vergleicht Kekulé die Entstehung zweier isomerer Phenolsulfosäuren mit der Entstehung der beiden Nitro-

¹⁾ Bull. Acad. Roy. Belg. [2] **23**, 238—244 (2. 3. 1867); Band II, 474; Z. f. Ch. N. F. **3**, 197—202 (1867); Band II, 486.

²⁾ Zuerst von A u g u s t e L a u r e n t untersucht: A. ch. phys. [3] **3**, 195 bis 228 (1841); J. pr. Ch. **25**, 401—430 (1842). ³⁾ Z. f. Ch. N. F. **2**, 325 (1866).

phenole¹⁾ und der beiden Jodphenole aus Phenol²⁾). Er legt dar, daß die Phenolsulfosäuren sich zu Phenol verhalten wie die Benzolsulfosäure zu Benzol. Vergleicht man andererseits die aromatischen Carbonsäuren mit den Sulfosäuren, dann entspricht die Benzolsulfosäure der Benzoësäure, und wenn man diese als Benzolcarbonsäure bezeichnen will, so erscheinen die Phenolsulfosäuren völlig analog der Paraoxybenzoësäure, Oxybenzoësäure und Salicylsäure.

C_6H_6 Benzol	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ Benzolcarbonsäure (Benzoësäure)	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$ Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{OH}$ Oxybenzol (Phenol)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ Oxybenzolcarbonsäure (oder Phenolcarbonsäure, z. B. Paraoxybenzoësäure)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{OH} \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ Oxybenzolsulfosäure (oder Phenolsulfosäure)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{O}(\text{CH}_3)$ Methoxybenzol Anisol	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O}(\text{CH}_3) \\ \text{CO}_2\text{H} \end{cases}$ Methoxybenzolcarbon- säure (Anissäure)	$\text{C}_6\text{H}_4 \begin{cases} \text{O}(\text{CH}_3) \\ \text{SO}_3\text{H} \end{cases}$ Methoxybenzolsulfo- säure (Methylphenol- sulfosäure)“

Seine Erfahrung bei der Sulfurierung des Phenols verallgemeinert Kekulé: „Man kann schon jetzt als nachgewiesen betrachten, daß die Einwirkung der Schwefelsäure auf aromatische Substanzen fast stets in dieser Weise erfolgt; die Producte sind den Substitutionsderivaten analoge Sulfosäuren. Für die aus Anilin entstehende Sulfanilsäure ist diese Ansicht schon dadurch als bewiesen anzusehen, daß diese Säure, wie Schmidt³⁾ gezeigt hat, ein Diazoderivat zu liefern im Stande ist. Für die aus Benzoësäure, aus Salicylsäure und aus zahlreichen ähnlichen Körpern entstehenden Sulfosäuren ist schon die Basicität beweisend.

„Eine derartige Einwirkung der Schwefelsäure findet indeß, in einzelnen Fällen wenigstens, auch bei Substanzen aus der Klasse der Fettkörper statt. Nicht nur bei Einwirkung von Schwefelsäure auf Aethylen usw., sondern auch bei der Behandlung von Essigsäure usf. mit Schwefelsäure wird an Kohlenstoff gebundener Wasserstoff durch den Schwefel-

¹⁾ A. 110, 150 (1859), J. F r i t z s c h e: Ueber die Produkte der Einwirkung der Salpetersäure auf die Phensäure.

²⁾ A. 137, 197 (1866), W. K ö r n e r: Ueber einige Substitutionsprodukte des Phenylalkohols. S. 215. Z. f. Ch. N. F. 2, 151, 662, 731 (1866).

³⁾ A. 120, 137 (1861).

säurerest SO_3H vertreten, worauf ich vor jetzt neun Jahren bereits aufmerksam gemacht habe (Anm. Ch. Pharm. 106, 146).“

Dieser Hinweis Kekulés erinnert an seinen früher schon erwähnten Streit mit H. L i m p r i c h t und dessen Schülern v. U s l a r und M e n d i u s über die sogenannten „gepaarten“ Verbindungen, auf den wir hier, soweit er die Sulfosäuren betrifft, noch einmal eingehen wollen. Ist es doch das geschichtliche Verdienst der Abhandlungen von L i m p r i c h t und v. U s l a r: „Ueber die Sulfobenzoësäure“¹⁾ und von M e n d i u s „Ueber gepaarte Säuren und insbesondere über Sulfosalicylsäure“²⁾ die beiden berühmt gewordenen Abhandlungen Kekulés ausgelöst zu haben „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale“³⁾ und „Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“⁴⁾.

So kam es, daß im Vordergrund jener Erörterungen die Sulfosäuren standen, über denen Konstitution sich Kekulé damals aussprach, ohne mit ihnen gearbeitet zu haben.

In die Zeit der Einführung der Typentheorien führen uns die Paarlingsformeln für die Sulfosäuren zurück, denen L i m p r i c h t und v. U s l a r Formeln gegenüberstellten, die von dem Typus Wasser H_2O_2 abgeleitet waren, während sie das Wasser HO schrieben:

„Alte Ansicht		Neue Ansicht
$\text{C}_4\text{H}_2(\text{SO}_2)\text{O}_3 + \text{SO}_3 + 2\text{HO}$	Sulfoessigsäure	$\text{C}_4\text{H}_2(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$
$\text{C}_{14}\text{H}_4\text{O}_3 + \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$	Sulfobenzoësäure	$\text{C}_{14}\text{H}_4(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} \\ \text{H}_2 \end{array} \right\} \text{O}_4$
$\text{C}_{12}\text{H}_6 + 2\text{SO}_3$	Sulfophenylsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4) \left. \begin{array}{l} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$
$(\text{C}_{12}\text{H}_6\text{O} + \text{SO}_3) + \text{SO}_3\text{HO}$	Sulfocarbolsäure	$\text{C}_{12}\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$
$\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_2, \text{S}_2\text{O}_5 + \text{HO}$	Isäthionsäure	$\text{C}_4\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4)\text{O}_2 \left. \begin{array}{l} \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$ “

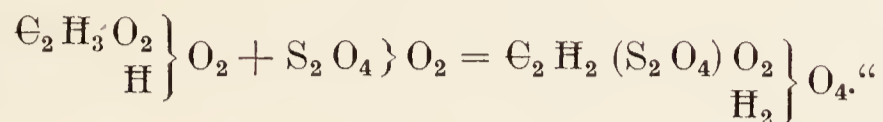
In allen diesen Säuren, sagen L i m p r i c h t und v. U s l a r, ist S_2O_4 in das Radikal eingetreten. M e n d i u s drückt sich so aus: „Der *innere Vorgang* bei der Bildung des gepaarten Radicals ist aber auch hier als

¹⁾ A. 102, 239 (26. 5. 1857). ²⁾ A. 103, 39 (24. 7. 1857).

³⁾ A. 104, 129 (30. 11. 1857); Band II, 80.

⁴⁾ A. 106, 129 (16. 3. 1858); Band II, 97.

eine *Substitution* aufzufassen. Diese ist indeß dadurch ganz eigentümlich, daß an die Stelle von 1 Aeq. H im Radical der organischen Verbindung das Radical einer zweibasischen Säure tritt, welches 2 Atomen H äquivalent ist, z. B. Sulfoessigsäure

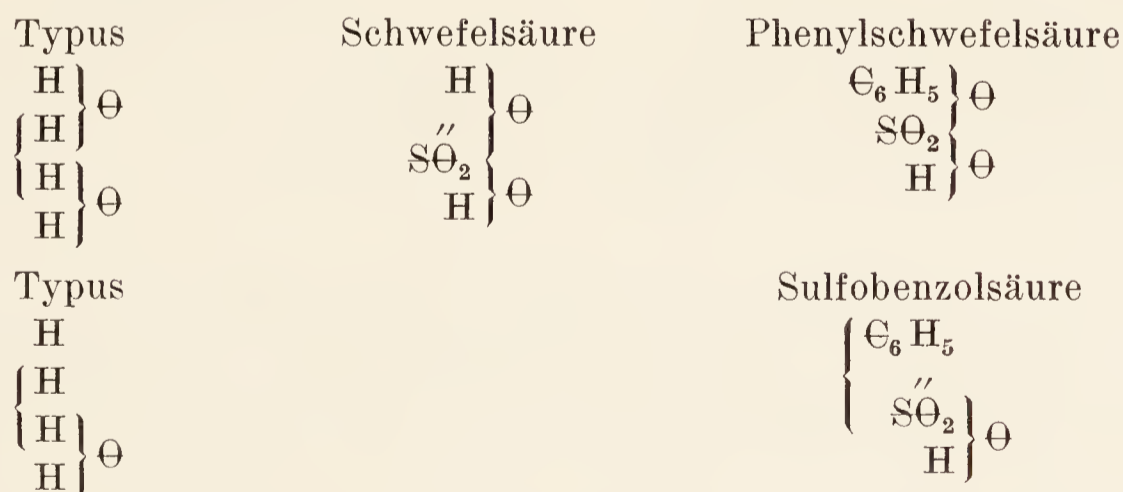


In diesen Formeln gebraucht Mendius $\text{C} = 12$ und $\text{O} = 8$, $\text{S} = 16$. Die Verwirrung, die durch den Gebrauch verschiedener Atom- oder Aequivalentgewichte damals in der organischen Chemie herrschte, wird durch diese beiden aus demselben Laboratorium stammenden Arbeiten blendend beleuchtet.

Kekulé bespricht zunächst nur die Formeln der Sulfobenzoësäure nach L i m p r i c h t und v. U s l a r genauer und bemerkt dann:

„Auf welche Weise durch einfache Substitution von S_2O_2 an die Stelle von H aus der *einbasischen* Essigsäure die *zweibasische* Sulfoessigsäure, und aus der *einbasischen* Benzoësäure die *zweibasische* Sulfobenzoësäure entsteht, bleibt nach der von L i m p r i c h t und v. U s l a r vertheidigten Ansicht vollends unerklärt.“

Nachdem dann Kekulé die „Idee der Typen“ auseinandergesetzt und dargelegt hat, daß in ihnen stets die mehratomigen Elemente die einatomigen zusammenhalten und eine Vereinigung von mehreren Molekülen der Typen nur dann stattfinden kann, „wenn durch Eintritt eines *mehratomigen* Radicals an die Stelle von 2 oder 3 Atomen H eine Ursache des Zusammenhaltes stattfindet“, wendet er diese Betrachtungen unter anderem auch auf Schwefelsäure, Chlorschwefelsäure, Schwefelsäureanhydrid und Sulfosäuren an.



In der Anm. ¹⁾ sagt Kekulé von der Formel der Benzolsulfo-

¹⁾ A. 104, 141 (1857); Band II, 90.

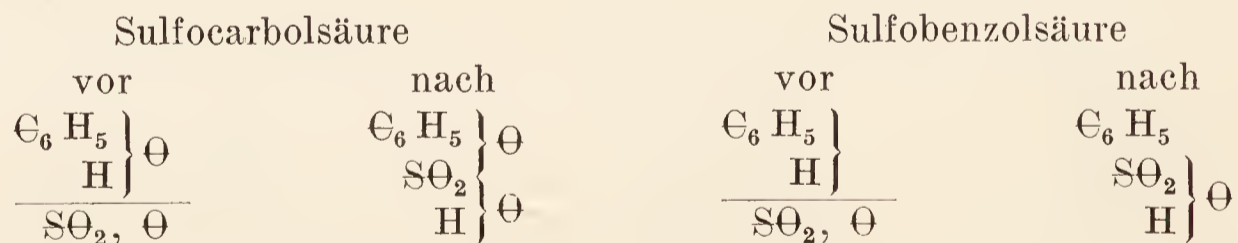
säure: „Das zweiatomige Radical $\text{S}\Theta_2$, welches vorher“ — im Schwefelsäureanhydrid — „die Stelle von 2 At. H im H_2O einnahm, tritt jetzt an die Stelle von 1 At. H des Wassers und 1 At. H des Phenylwasserstoffs und hält so beide zusammen.“

Limpricht¹⁾ meint dann in seiner Entgegnung auf Kekulé's Angriff: „In der Schreibweise der Formeln liegt aber der wesentliche Unterschied zwischen den Ansichten Kekulé's und unseren, denn was jener $\left. \begin{array}{c} \text{C}_5\text{H}_5 \\ \text{S}\Theta_2 \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$

schreibt, bezeichnen wir $\left. \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5(\text{S}\Theta_2) \\ \text{H} \end{array} \right\} \Theta$.“ Allein das ist nicht richtig. Denn die von Limpricht und v. Uslar gebrauchte Formel für Sulfo-Benzolsäure war $\left. \begin{array}{c} \text{C}_{12}\text{H}_5(\text{S}_2\text{O}_4) \\ \text{H} \end{array} \right\} \text{O}_2$. Ohne sich der Ursache der Verschiedenheit beider Auffassungen klar bewußt zu sein, fühlt doch Limpricht die Vorzüge der Kekulé'schen Anschauungsweise heraus und gibt dem auch am Ende seiner Verteidigung mit gewinnender Freimütigkeit Ausdruck.

In der Einleitung seiner klassischen Abhandlung „Ueber die Constitution und die Metamorphosen der chemischen Verbindungen und über die chemische Natur des Kohlenstoffs“ wendet sich Kekulé noch einmal gegen Limpricht und setzt mit überzeugender Klarheit die Vorzüge des Typus $\text{H}_2\Theta$ vor dem Typus H_2O_2 auseinander, wie ich das früher (S. 112) bereits darlegte. In einem besonderen Kapitel bespricht Kekulé die Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Verbindungen (Band II, 108).

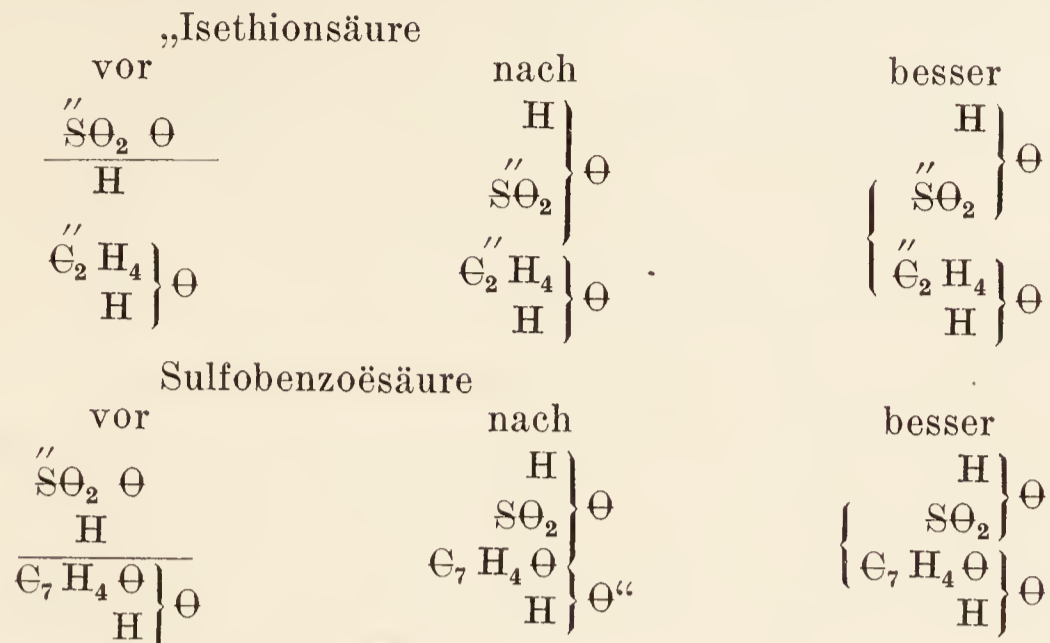
1. $\text{S}\Theta_2$ tritt an Stelle von typischem Wasserstoff; der bei weitem häufigste Fall:



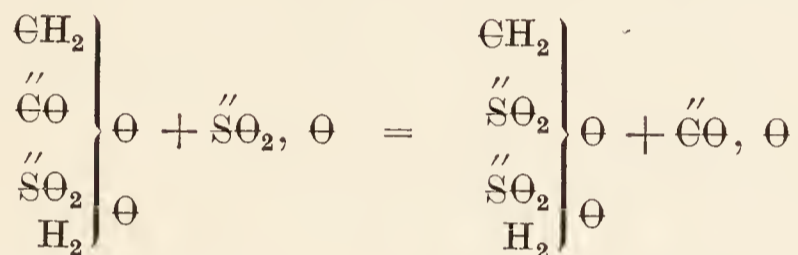
2. $\text{S}\Theta_2$ tritt an Stelle von einem Wasserstoffatom des Radicals. Als Beispiel wählt Kekulé die „Isethionsäure“ und die „Sulfobenzoësäure“. In der Benzoësäure- und der Sulfobenzoësäureformel steht irrtümlich C_6 statt C_7 . Auch sind die Klammern in den Formeln beider Säuren nicht

¹⁾ A. 105, 182 (1858): Einige Bemerkungen zu der von A. Kekulé veröffentlichten Abhandlung „Ueber die s. g. gepaarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radicale.“

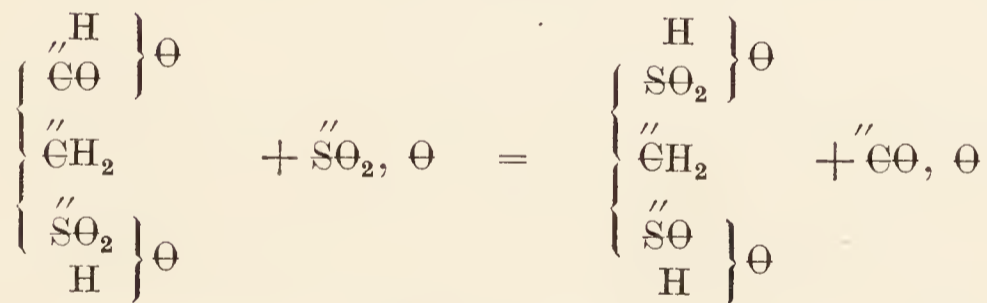
so klar angebracht, als sie sein könnten. Ich stelle daher neben die Kekulé'schen Formeln solche mit besserer Verteilung der Klammern:



3. SO_2 verdrängt $\text{C}\Theta$, Bildung von „Disulfometholsäure“ aus Sulfoessigsäure



Klarer tritt die *Struktur* uns bei folgender Verteilung der Klammern entgegen:



Auf diese Auseinandersetzungen bezog sich Kekulé und man wird nicht in Abrede stellen können, daß er damals schon in der Isethionsäure, Sulfoessigsäure und Sulfobenzoësäure wahre Sulfosäuren erkannt hatte.

Ueber einige Derivate des Benzols.

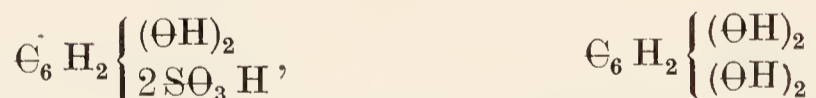
Die Gründe, warum Kekulé die beiden Phenolsulfosäuren als Para- und Metasäure unterschieden hatte, und die in einer späteren Mitteilung ihre Erklärung finden sollen, bestanden in dem Verhalten beider Säuren gegen schmelzendes Kali. Zu derselben Zeit hatte sich A. Wurtz mit dem Verhalten der aromatischen Sulfosäuren gegen schmelzendes Kali beschäftigt und die beiden befreundeten Forscher kamen überein, diese

wertvolle Reaktion zu derselben Zeit der französischen Akademie vorzulegen. Auf die Abhandlung von Wurtz „*Transformation des carbures aromatiques en phénols*“¹⁾ folgte unmittelbar Kekulé's Mitteilung „*Sur quelques dérivés de la benzine*“²⁾. Der erste Teil dieser Abhandlung beschäftigt sich mit Beobachtungen und Betrachtungen, die in den vorher von mir erörterten Mitteilungen Kekulé's „Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols“ (S. 345) und „Ueber die Sulfosäuren des Phenols“ (S. 334) enthalten sind. Dann erst folgen die Beobachtungen über die Kalischmelze der Sulfosäuren.

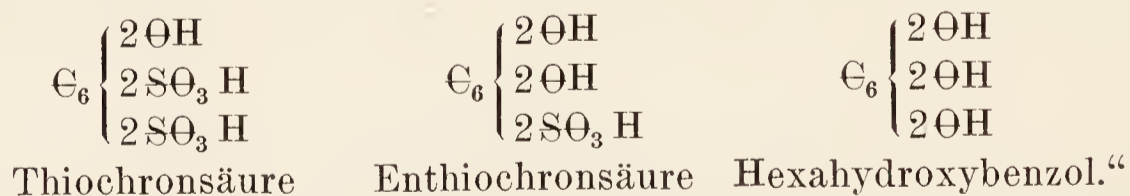
Kekulé war es gelungen, unterstützt von S z u c h, das Phenol mit Schwefelphosphor in Thiophenol umzuwandeln. Umgekehrt kann man, wie Kekulé fand, die aus dem Thiophenol darstellbare und in Thiophenol umwandelbare Benzolsulfosäure mit schmelzendem Kali in Phenol umwandeln.

„Die Sulfosäuren des Phenols zeigen bei gleicher Behandlung dieselbe Reaction und liefern Dihydroxyderivate des Benzols. Die eine der beiden isomeren Modificationen der Phenolsulfosäuren geht dabei in Brenzcatechin, die andere in Resorcin über.“

Kekulé hoffte, bei Fortsetzung dieser Versuche aus der Disulfobenzolsäure eine der drei Modifikationen des Dihydroxybenzols, wahrscheinlich Resorcin — wie er richtig vermutete — und aus der Phenoldisulfosäure ein Trihydroxybenzol, also Phloroglucin oder ein Isomeres zu erhalten. — „Vorzugsweise interessant wird das Studium der dem Hydrochinon entsprechenden Sulfosäuren sein. Die Hydrochinon-Disulfosäure³⁾ (aus der Chinasäure dargestellt) muß ein Tetrahydroxybenzol



geben. Die Thiochronsäure und die Euthiochronsäure müssen Hexahydroxybenzol liefern.



Kekulé erwartete, daß das Hexahydroxybenzol identisch mit der Phenakonsäure von C a r i u s⁴⁾ sein würde.

¹⁾ C. r. **64**, 749 (1867).

²⁾ C. r. **64**, 752 (1867); Band II, 492.

³⁾ A. **114**, 292 (1860).

⁴⁾ Z. f. Ch. N. F. **3**, 72 (1867); A. **142**, 129 (1867).

Dazu möchte ich Folgendes bemerken: Die Thiochronsäure und die Euthiochronsäure, zuerst von O. Hesse beschrieben, wurden später sowohl von Ph. Greiff¹⁾ als von C. Graebe²⁾ untersucht. Graebe

gab dem thiochronsäuren Kalium die Formel $C_6 \begin{cases} OH \\ O(SO_3 K) \\ (SO_3 K)_4 \end{cases}$ und dem euthio-

chronsäuren Kalium die Formel $C_6 \begin{cases} (O)_2 \\ (OK)_2 \\ (SO_3 K)_2 \end{cases}$, letzteres reduzierte er zu

hydroeuthiochronsäurem Kalium $C_6 \begin{cases} (OH)_4 \\ (SO_3 K)_2 \end{cases}$, dem tetraoxybenzolbisulfo-

saurem Kalium. Im Kohlenoxydkalium erkannten später R. Nietzki und Th. Benckiser³⁾ im Verlaufe einer mustergültigen Arbeit das Hexaoxybenzolkalium. Kekulé kam auf dieses Arbeitsthema, das die schönsten Ergebnisse versprach, nicht mehr zurück.

Was die Phenakonsäure betrifft, so erkannte Carrius⁴⁾ selbst, daß sie nichts anderes als Fumarsäure ist. Er hatte sie beobachtet als Spaltungsprodukt einer von ihm Trichlorphenomalsäure genannten, aus Benzol bei der Behandlung mit Schwefelsäure und chlorsaurem Kali gewonnenen Verbindung, deren Konstitution später Kekulé, unterstützt von O. Strecker, in einer vorbildlichen kritischen Untersuchung aufklärte.

*Ueber die Sulfosäuren des Phenols*⁵⁾.

Zweite Mitteilung.

I. *Nitrophenolsulfosäure*. Zu den beiden früher gegebenen Beweisen für seine Auffassung der Einwirkungsprodukte von Schwefelsäure auf Phenol als Sulfosäuren, Darstellung alkylierter Phenolsulfosäuren und Umwandlung der Phenolsulfosäuren in Dioxybenzole fügte nunmehr Kekulé einen dritten Beweis. Er stellt aus dem „flüchtigen“ Nitrophenol durch Behandeln mit Schwefelsäure eine Nitrophenolsulfosäure — unsere 2-Nitrophenol-4-sulfosäure — dar und zeigte, daß sie eine zweibasische Säure ist, die schön krystallisierende Salze liefert.

II. *Verhalten der Phenolsulfosäuren gegen schmelzendes Kali*. Dann kommt Kekulé noch einmal auf die Bildung der Dioxybenzole

1) Z. f. Ch. 6, 340—347; 374—380 (1863). 2) A. 146, 1—65 (1868).

3) B. 18, 499—515 (1885). 4) B. 4, 928 (1871).

5) Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 24, 118—129: „Deuxième Note sur les sulfacides du phénol“ (3. 8. 1867); Z. f. Ch. N. F. 3, 641—646 (1867); Band II, 478.

beim Verschmelzen der beiden Phenolsulfosäuren mit Kali zurück. Aus der Umwandlung der einen Säure in Resorcin schloß er, daß sie in die Resorcinreihe gehöre, obgleich sich auf diesem Wege das Resorcin schwer rein gewinnen ließ, und nannte sie Phenol-Parasulfosäure. Da die isomere Säure beim Schmelzen mit Kali Brenzcatechin in guter Ausbeute lieferte, so nahm er an, daß sie diesem entspräche, und nannte sie Phenol-Metasulfosäure. Er benutzte dabei diese Bezeichnungen in dem Sinne, in dem sie von W. K ö r n e r eingeführt worden waren. Bekanntlich stellte sich später heraus, daß die Kalischmelze bei Ortsbestimmungen nur mit großer Vorsicht zu gebrauchen ist. Kekulé's Phenol-Metasulfosäure und Brenzcatechin sind allerdings 1,2-Disubstitutionsprodukte des Benzols, während seine Phenol-Parasulfosäure ein 1,4-Disubstitutionsprodukt ist und nicht mit dem daraus in kleiner Menge erhaltenen Resorcin oder 1,3-Dioxybenzol, sondern mit dem Hydrochinon in eine Reihe gehört.

Als Kekulé und W u r t z ihre Entdeckung, in aromatischen Sulfosäuren mittels schmelzenden Kalis die Sulfogruppen durch Hydroxyle zu ersetzen, der französischen Akademie vorgelegt hatten, verlangte in der folgenden Sitzung L. D u s a r t die Eröffnung eines von ihm am 20. März 1864 der Akademie übergebenen Schreibens, das ebenfalls die Umwandlung der Sulfosäuren in Phenole zum Gegenstand hatte¹⁾. Seit dem Jahre 1864 hatten D u s a r t s in dieser Richtung vorgenommenen Untersuchungen weitere Ergebnisse zu verzeichnen, die er ebenfalls veröffentlichte²⁾.

Kekulé knüpft an das bemerkenswerte Zusammentreffen der gleichzeitigen Veröffentlichung ein und derselben Entdeckung von drei unabhängig voneinander arbeitenden Forschern eine eigenartige Betrachtung, der der Humor nicht fehlt: „Drei Chemiker finden also dieselbe Thatsache, und zwar nicht durch Zufall, sondern gestützt auf theoretische Betrachtungen. Das Resultat ist dasselbe; sind es auch die Betrachtungen, durch welche die Versuche veranlaßt wurden? Man wird leicht sehen, daß dieß nicht der Fall ist.

„Ich hatte meinerseits die Sulfosäuren mit den wahren Substitutionsproducten verglichen. Da diese ihr Chlor, Brom oder Jod gegen den Wasserrest auszutauschen vermögen, so war ich zu der Ansicht gekommen, auch jene müßten den Schwefelsäurerest gegen die Hydroxylgruppe

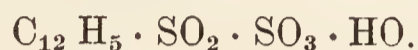
¹⁾ C. r. **64**, 795 (15. 4. 1867).

²⁾ C. r. **64**, 859 (29. 4. 1867).

auswechseln können. Der Versuch gab das gewünschte Resultat, und ich wurde so in der Ansicht, die ich mir über die Constitution der Sulfosäuren gebildet hatte, bestärkt.

„W u r t z bezeichnete die Benzolsulfosäure mit dem, wie ich jetzt glaube, sehr ungeeigneten Namen ‚phenylschweflige Säure‘. Er wurde so zu der Vermuthung geführt, sie müsse sich, wie andere Aethersäuren, durch Verseifung in ihre Generatoren spalten lassen. Die Verseifung fand zwar sehr schwer statt, aber sie konnte doch hervorgebracht werden.

„D u s a r t endlich legt der Benzolsulfosäure folgende Formel bei:



Er findet dann, daß bei der Reaction Wasserstoff entweicht, und daß neben Phenol schwefligsaures und schwefelsaures Kali gebildet werden.

„Man wird jedenfalls zugeben, daß hier drei wesentlich verschiedene Ansichten vorliegen, und daß mindestens zwei dieser Ansichten nothwendig falsch sein müssen. Welche der drei Ansichten, und ob überhaupt eine die richtige ist, kommt für den Augenblick nicht in Betracht. Soviel steht fest, daß drei verschiedene Hypothesen, von welchen mindestens zwei nothwendig falsch sind, zur Entdeckung einer Thatsache geführt haben. Nun behauptet man gewöhnlich, und nicht ganz mit Unrecht, eine Hypothese sei wahr, oder wenigstens gut und berechtigt, wenn sie zur Auffindung neuer Thatsachen führt. Das Beispiel, welches ich eben angeführt habe — und man wird schwer ein besseres finden —, zeigt, daß eine Hypothese sehr wohl diese Bedingungen erfüllen kann, ohne darum wahr zu sein.“¹⁾

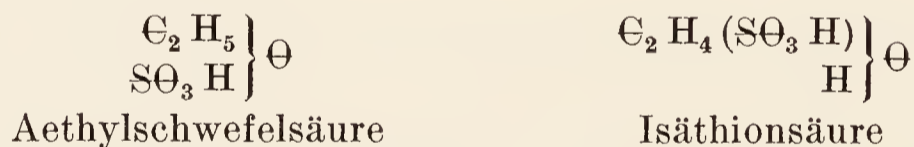
III. *Sulfosäuren der Fettkörper.* Kekulé ruft seinen Fachgenossen wiederholt seine vor neun Jahren über die Wirkungsweise der Schwefelsäure auf kohlenstoffhaltige Verbindungen geäußerten Ansichten ins Gedächtnis zurück, die ich im Anschluß an Kekulé's erste Abhandlung: Ueber die Sulfosäuren des Phenols eingehend erörterte. Kekulé drückt sich entsprechend den seither gewonnenen Fortschritten in der Auffassung der Kohlenstoffverbindungen über die zwei Weisen, in der die Schwefelsäure wirkt, jetzt so aus:

¹⁾ Ein anderes Beispiel ist die Umwandlung von Aceton durch K a n e in Mesityloxyd und Mesitylen, die er bekanntlich von der Hypothese ausgehend auffand, daß Aceton ein Alkohol — Mesitylalkohol — sei.

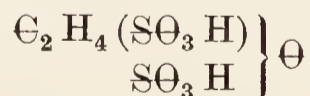
„Die Schwefelsäure kann zunächst, indem sie auf einen Körper des Wassertypus wirkt, die typische Seite des Molecüls angreifen. Es tritt dann der Rest der Schwefelsäure an die Stelle desjenigen Wasserstoffes, der nur indirect, durch Vermittlung des Sauerstoffs, mit der Kohlenstoffgruppe verbunden ist. Die so erzeugten Säuren entsprechen den sauren Salzen; es sind *Aethersäuren*; sie spalten sich verhältnißmäßig leicht in ihre Generatoren.“

Andererseits kann es vorkommen, daß die Schwefelsäure den Körper, auf den sie einwirkt, gewissermaßen auf der Kohlenstoffseite des Molecüls angreift. „Jetzt wird nicht typischer Wasserstoff, sondern Wasserstoff des Radicals durch einen Schwefelsäurerest vertreten, und dieser Rest steht also direct mit dem Kohlenstoff in Verbindung. Die so entstehenden Säuren sind durch eine gewisse Beständigkeit charakterisirt; es sind die Säuren, die ich jetzt im Allgemeinen als *Sulfosäuren* bezeichne.

„Derartige Sulfosäuren kennt man wesentlich für aromatische Substanzen, aber sie existiren auch für Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.“ Kekulé erinnert an die Sulfobernsteinsäure von Fehling¹⁾, die Sulfoessigsäure von Melsens²⁾ usw. „Besonders interessant sind die Sulfosäuren der gewöhnlichen Alkohole. Außer den Aethersäuren kennt man hier die mit ihnen isomeren Sulfosäuren. Der Aethylalkohol z. B. erzeugt, neben der Aethylschwefelsäure, die mit ihr isomere Isäthionsäure, die als die wahre Sulfosäure des Aethylalkohols angesehen werden muß:



Die Aethionsäure vereinigt die Natur beider. Sie ist die Sulfosäure der Aethylschwefelsäure, oder, was dasselbe ist, ein saurer Schwefelsäureäther des Sulfoalkohols:



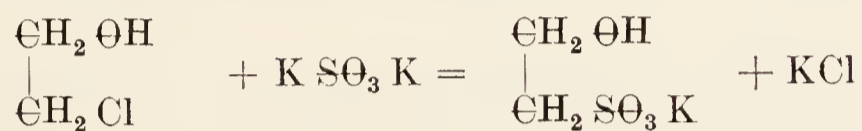
„Man sieht leicht, daß die eben entwickelten Ansichten nur eine weitere Ausführung der Ideen sind, die ich früher schon mitgetheilt habe; aber unsere Kenntnisse sind seitdem fortgeschritten und unsere Ansichten können daher bestimmter gefaßt werden. Man kann z. B. mit Sicherheit behaupten, daß die Isäthionsäure — obgleich sie immer noch durch

¹⁾ A. 38, 285 (1841).

²⁾ A. 44, 97 (1842); 52, 275 (1845).

dieselbe Formel ausgedrückt werden kann, durch die ich sie früher darstellte — nicht dem Aethylen, sondern dem Aethyliden entspricht. Sie gehört nicht in die Gruppe des Glycols und des Aethylenchlorids, sondern vielmehr in die des Aldehyds und des Aethylidenchlorids. Mit anderen Worten, die zwei Reste ΘH und $\text{S}\Theta_3\text{H}$ stehen nicht mit zwei verschiedenen Atomen Kohlenstoff, sondern mit einem und demselben Kohlenstoffatom in Bindung.“

Wie Kekulé diese Ansicht begründet, teilt er nicht mit. Kaum ausgesprochen, wurde sie widerlegt durch die von A. S t r e c k e r entdeckte Synthese der Isäthionsäure aus „salzsaurem Aethyloxyd“, Glycolchlorhydrin und schwefligsaurem Kalium¹⁾.



S t r e c k e r selbst ging auf Kekulé's Ausführung nicht ein, wohl aber machte W. S t a e d e l²⁾ sofort auf diesen Widerspruch aufmerksam.

„Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols³⁾.“

Als Kekulé begonnen hatte, sich mit den Phenolsulfosäuren zu beschäftigen, erschien die Mitteilung seines einstigen Chefs und späteren Freundes J o h n S t e n h o u s e⁴⁾ „Ueber die Producte der trockenen Destillation der sulfobenzolsauren Salze.“ Bei der Destillation des sulfobenzolsauren Natriums entstanden Benzol und Phenylsulfid. Durch Oxydation des Phenylsulfides mit Salpetersäure erhielt S t e n h o u s e eine Substanz von der Zusammensetzung $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{SO}_2$, die er „Sulfobenzyl“ nannte und für isomer hielt mit M i t s c h e r l i c h s⁵⁾ Sulfobenzid, durch Eintragen von Benzol in Nordhäuser Vitriolöl bereitet. Kekulé war aus theoretischen Gründen von der Identität des Sulfobenzyls und des Sulfobenzids überzeugt. In seiner Abhandlung stellte Kekulé zunächst die folgende Reihe der schwefelhaltigen Derivate zu-

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 4, 213 (1868). ²⁾ Z. f. Ch. N. F. 4, 272 (1868).

³⁾ Diese und die folgende Abhandlung veröffentlichte Kekulé zuerst: Bull. Acad. Roy. Belg. [2] 23, 232—238, séance du 2 mars 1867 unter der Ueberschrift: „Note sur les dérivés sulfurés du phénol“; Band II, 517. Die deutschen Mitteilungen erschienen teilweise in etwas abgeänderter Fassung in der Z. f. Ch. N. F. 3, 193—196 und 196—197 (1867); Band II, 496, 521.

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. 14, 351 (24. Juni 1865). Vgl. A. 140, 284—295 (7. 1. 1865).

⁵⁾ A. 12, 308 (1834).

sammen, „die man bis jetzt aus Benzol, aber auch nur aus dem Benzol dargestellt hat.“

C_6H_6	Benzol
—	—
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SH}$	Benzolsulphydrat (Benzylmercaptan)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{H}$	Benzolschwefligsäure
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_2\text{Cl}$	Benzolsulfochlorid (Sulfobenzolchlorid)
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{SO}_3\text{H}$	Benzolsulfosäure (Sulfobenzolsäure)
—	—
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{S}$	Benzolsulfid (Phenylsulfid)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{SO}_2$	Benzolsulfoxyd (Sulfobenzid)
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \cdot \text{S}_2$	Benzolbisulfid (Phenylbisulfid)
—	—
$\text{C}_6\text{H}_4 \cdot 2\text{SO}_3\text{H}$	Benzoldisulfosäure (Disulfobenzolsäure).“

Wie man sieht, hatte Kekulé die Nomenklatur dieser Substanzen einheitlicher zu gestalten gesucht. Kekulé hielt es für wünschenswert, diese Substanzen auch genetisch mit dem Phenol zu verknüpfen. Das schien ihm um so nötiger, als *Carl Vogt*¹⁾, ein Schüler *Kolbes*, der Entdecker des „Benzylmercaptans“, 1861 noch Versuche ankündigte, dieses Benzylsulphydrat in den betreffenden Alkohol, in Benzylsulfoxid, umzuwandeln. „Er glaubte also offenbar,“ — schreibt Kekulé, — „das Benzylmercaptan stehe zum Phenol in keiner näheren Beziehung, es werde sich vielmehr aus ihm eine mit dem Phenol isomere Verbindung darstellen lassen.“

Das Reagenz, das Kekulé in Gemeinschaft mit *Szuch* auf Phenol einwirken ließ, war der von Kekulé mit so schönem Erfolg 1854 in die organische Chemie eingeführte Schwefelphosphor. Es entstanden neben „Thiophenol“, — den Namen bildete Kekulé offenbar im Hinblick auf seine Thiocetsäure — identisch mit *Vogt's* Benzylsulphydrat, Benzol und Benzolsulfid, identisch mit dem Phenylsulfid von *Stenhouse*. Bei der Wiederholung des Versuches von *Stenhouse* stellten Kekulé und *Szuch* auch das Auftreten von Thiophenol fest.

Thiophenol oder Benzolsulphydrat wandelten Kekulé und *Szuch* durch Destillation seines Bleisalzes in Benzolsulfid um. Sie zeigen ferner, daß das daraus von *Stenhouse* erhaltene „Sulfobenzyl“ in der Tat nichts anderes als Sulfobenzid oder Benzolsulfoxyd ist.

Kekulé schließt seine Mitteilung mit folgenden Bemerkungen:

¹⁾ A. 119, 142—153 (1861).

„Ich glaube jetzt schon ankündigen zu können, daß das Benzolsulfhydrat (Thiophenol) seinen Schwefel gegen Sauerstoff austauschen kann, um so Phenol zu erzeugen; und daß es andererseits, durch Verlust von Schwefel, Benzol zu liefern im Stande ist. Die Versuche darüber sind indeß noch nicht abgeschlossen und ich werde darauf später zurückkommen¹⁾).

„Die mitgetheilten Versuche setzen es außer Zweifel, daß das sogenannte Benzylmercaptan das wahre Thiophenol, d. h. die dem Phenol entsprechende Schwefelverbindung ist; sie zeigen außerdem, daß alle schwefelhaltigen Substanzen, die man seither aus Benzol dargestellt hat, auch aus Phenol erhalten werden können.“

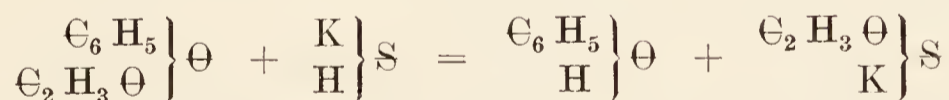
„*Bildung von Thiacetsäure aus Essigsäure-Phenol*²⁾.“

Kekulé leitete diese Mitteilung durch folgende Bemerkung ein: „Das Phenol ist bekanntlich bis auf die neueste Zeit für den einatomigen Alkoholen völlig analog angesehen worden. Man hat deshalb erwartet, das Radical Phenyl müsse des doppelten Austausches fähig sein, und man hat häufig geglaubt, Reactionen der Art beobachtet zu haben.“ Kekulé kritisiert diese Angaben und sagt dann:

„Von Interesse scheint mir die Zersetzung des Essigsäure-Phenols durch Schwefelwasserstoffkalium. Man hätte dabei, vom Standpuncte der älteren Ansicht aus, die Bildung von essigsauerm Kali und von Thiophenol (Phenylsulfhydrat) erwarten sollen:



„Die Reaction verläuft indeß in anderer Weise; es entsteht Phenol und thiacetsaures Kali:



„Die Reaction zeigt deutlich, daß der Sauerstoff des Phenols mit dem Benzolrest C_6H_5 in Verbindung bleibt; sie beweist von Neuem, daß in den aromatischen Substanzen der Sauerstoff des Wasserrestes OH mit dem Kohlenstoff viel fester zusammenhängt, als bei den mehr oder weniger entsprechenden Verbindungen aus der Klasse der Fettkörper.“

¹⁾ Kekulé hat jedoch später nichts mehr darüber mitgeteilt.

²⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 196—197 (1867); Band II, 496. Vgl. die Anmerkung ¹⁾ zu der vorher besprochenen Abhandlung.

Ueber die Constitution des Mesitylens. Neue graphische Formeln. Neue Atommodelle.

In einer Anmerkung¹⁾ zu seiner deutschen Abhandlung „Untersuchungen über aromatische Verbindungen“ hatte sich Kekulé sehr wenig hoffnungsvoll über die Möglichkeit des Aufbaues aromatischer Verbindungen aus Fettsubstanzen ausgesprochen. Dort heißt es:

„Einzelne Chemiker scheinen der Ansicht zuzuneigen, das Benzol und die mit ihm homologen Kohlenwasserstoffe leiteten sich aus den in die Classe der Fettkörper gehörigen Kohlenwasserstoffen durch einfachen Austritt von Wasserstoff und dadurch veranlaßtes Zusammenschieben der Kohlenstoffatome her. Ich kann diese Ansicht nicht theilen; ich glaube vielmehr, daß ein Kohlenwasserstoff von der Formel C_6H_6 , der sich vielleicht aus C_6H_{12} durch Wasserstoffentziehung wird darstellen lassen, oder der vielleicht durch die unter Austritt von Wasserstoff erfolgende Vereinigung von 2 Molecülen C_3H_6 oder C_3H_4 wird dargestellt werden können, mit dem Benzol nur isomer, aber nicht identisch sein wird. Ich will zwar die Möglichkeit einer solchen Bildung aromatischer Kohlenwasserstoffe aus in die Klasse der Fettkörper gehörigen Verbindungen nicht bestreiten, aber ich glaube, es wird ein eigenthümliches Zusammentreffen von Umständen, oder eine ganz besonders scharfsinnig gewählte Reaction dazu nöthig sein, wenn gerade die Verdichtung der Kohlenstoffatome hervorgebracht werden soll, welche die aromatischen Verbindungen oder den ihnen gemeinsamen Kern characterisirt.

„Ich erinnere hier daran, daß das mit dem Cumol isomere Mesitylen bei Oxydation keine aromatische Verbindung liefert, wie die Versuche von Fittig²⁾ von Neuem bestätigt haben.“

Bald genug sollten Kekulé's Befürchtungen sich als unberechtigt erweisen. Marcelin Berthelot³⁾ lehrte 1866 das Benzol aus Acetylen aufbauen. Fittig⁴⁾ zeigte 1867, daß das von Robert Kane⁵⁾ zuerst schon 1837 aus Aceton mit konzentrierter Schwefelsäure erhaltene

¹⁾ A. 137, 130, Anm. **) (1866); Band II, 402 Anm. 2. ²⁾ Z. f. Ch. N. F. 1, 241 (1865). ³⁾ A. ch. [4] 9, 469 (1866). ⁴⁾ A. 141, 129 (1867).

⁵⁾ Ann. d. Physik 44, 475 (1837); vgl. Seite 343 Anm. 1.

Mesitylen ein Trimethylbenzol und bald darauf, daß die von C. F i n c k ¹⁾ in A d o l f S t r e c k e r s Laboratorium in Tübingen 1862 durch Kochen von Brenztraubensäure mit Barytwasser erhaltene Uvitinsäure auch eines der Oxydationsprodukte des Mesitylens ²⁾ ist.

Seit jenen Tagen sind zahlreiche Uebergänge von aliphatischen in aromatische Substanzen bekannt geworden, von denen keiner der Auffassung Kekulé's von der Bindungsweise der Kohlenstoffatome im Benzolkern widerspricht. Ebenso sind die Formeln der durch Aufspaltung des Benzolkerns aromatischer Verbindungen gewonnenen zahlreichen aliphatischen Substanzen mit Kekulé's Benzolformel vereinbar.

Darin aber hatte Kekulé ganz Recht, daß ein durch Vereinigung von zwei Molekülen C_3H_6 oder C_3H_4 unter Austritt von Wasserstoff dargestellter Kohlenwasserstoff der Formel C_6H_6 mit Benzol nur isomer sein würde. Einen derartigen, vom Allylkohol ausgehend aufgebauten, mit dem Benzol isomeren Kohlenwasserstoff lehrte 1873 L o u i s H e n r y ³⁾ im Dipropargyl



kennen.

Am Ende der Abhandlung, in der F i t t i g mitteilte, daß er bei der Oxydation des Mesitylens die mit der Xylylsäure isomeren Mesitylensäure und die Trimetinsäure aufgefunden habe, äußerte er sich absprechend über Kekulé's Benzoltheorie:

„Von K e k u l é s aus Xylol dargestellter Xylylsäure ⁴⁾, welche sich übrigens wohl bei weiterer Untersuchung als identisch mit der Säure von H i r z e l und B e i l s t e i n ⁵⁾ erweisen wird, unterscheidet sich die Mesitylensäure ebenfalls durch ihren um 44° höher liegenden Schmelzpunkt. Es braucht wohl ferner kaum bemerkt zu werden, daß die Mesitylensäure auch von E r l e n m e y e r s ⁶⁾ gleich zusammengesetzter Homotoluylsäure ganz verschieden ist, und daß, wenn man die Xylylsäure mit K e k u l é für Dimethylphenylameisensäure hält, sie überhaupt keine von den vier nach K e k u l é und E r l e n m e y e r ⁷⁾ *theoretisch* möglichen Säuren $C_9H_{10}O_2$ ist. Trotzdem aber glaube ich, daß man nicht berechtigt ist, einer, wie mir scheint, auf sehr künstlicher Basis ruhenden Theorie und Definition zu lieb, einer Säure, welche von der Benzoësäure im

¹⁾ A. 122, 182 (1862).

²⁾ F i t t i g und E. v. F u r t e n b a c h, A. 147, 292 (1868).

³⁾ B. 5, 456 (1872), 6, 955 (1873), 7, 20 (1874). ⁴⁾ A. 137, 185 (1866).

⁵⁾ Z. f. Ch. N. F. 2, 503 (1866). ⁶⁾ A. 137, 327 (1866). (A.)

⁷⁾ A. 137, 358 (1866). (A.)

Aeußeren nicht zu unterscheiden ist und welche vollständig das Verhalten der Homologen der Benzoësäure zeigt, ihren Platz unter den aromatischen Verbindungen streitig zu machen.“

Diesen Aeußerungen Fittigs trat Kekulé in der Einleitung seiner Abhandlung

„*Ueber die Constitution des Mesitylens*“

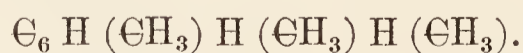
entgegen¹⁾.

Es war ihm leicht zu zeigen, daß Fittig seine Theorie über die Constitution der aromatischen Substanzen nicht verstanden hatte, er sagt: „Fittig übersieht dabei, daß ich in derselben Abhandlung, auf die er sich bezieht, ausführlich erörtert habe, daß für alle Benzolderivate, bei deren Erzeugung mehr als 1 At. Wasserstoff vertreten wurde, verschiedene Modificationen möglich sind, deren Isomerie durch die relativ verschiedene Stellung der den Wasserstoff ersetzenden Elemente oder Gruppen veranlaßt ist. Für die Dimethylphenylameisensäure sind, wie ich dort an der allgemeinen Form C_6H_3AAB und für das ganz analoge Beispiel des Nitrobrombenzols erörtert habe, sechs derartige Modificationen möglich (Ann. Ch. Pharm. 137, 159). Wenn also die Xylylsäure die eine Modification der Dimethylphenylameisensäure ist, so kann die Mesitylsäure sehr gut eine der fünf anderen *theoretisch* möglichen Modificationen sein.“

Das bot Kekulé den Anlaß, sich über die Synthese des Mesitylens auszusprechen. Seine „Ansichten fallen zwar vollständig mit denjenigen zusammen, welche Baeyer (Ann. Ch. Pharm. 140, 306) bereits angewendet hat; aber die Form, in welcher ich sie mittheilen will, wird dieser Anschauungsweise vielleicht mehr Eingang verschaffen, als sie seither gefunden hat.“

„Ich bediene mich dazu graphischer Formeln, die wohl ohne besondere Erklärung verständlich sind.“

„Wenn drei Molecüle Aceton (Fig. 1) sich unter Verlust von drei Molecülen Wasser (die bei a, b und c austreten) vereinigen, so entsteht Mesitylen (Fig. 2). Das Mesitylen ist also diejenige Modification des Trimethylbenzols, bei welcher die drei Methylseitenketten durch je ein Atom Wasserstoff getrennt sind, es ist, wie Baeyer sich ausdrückt, symmetrisches Trimethylbenzol. Man könnte es durch die folgende Formel darstellen:



¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 214 (1867); Band II, 525.

„Die Mesitylsäure ist dann natürlich als die einzige diesem Trimethylbenzol entsprechende Dimethylcarbonsäure (Dimethylphenylameisensäure) aufzufassen. Sie ist isomer mit der Xylylsäure, in welcher, wie in dem ihr entsprechenden Trimethylbenzol (Pseudocumol) zwei Methylseitenketten entweder benachbart oder gegenüberstehend angenommen werden müßten.“

Fig. 1.

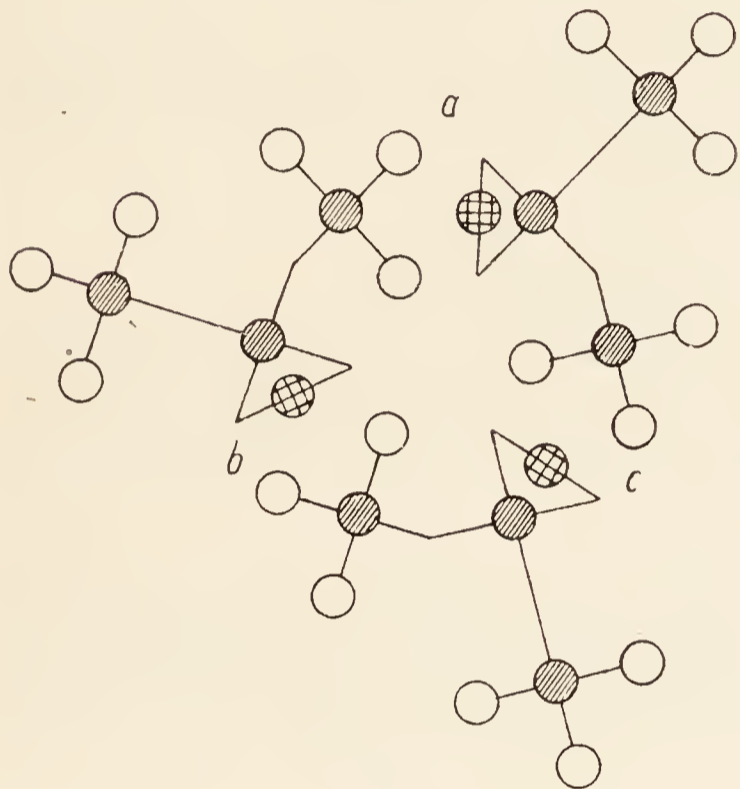
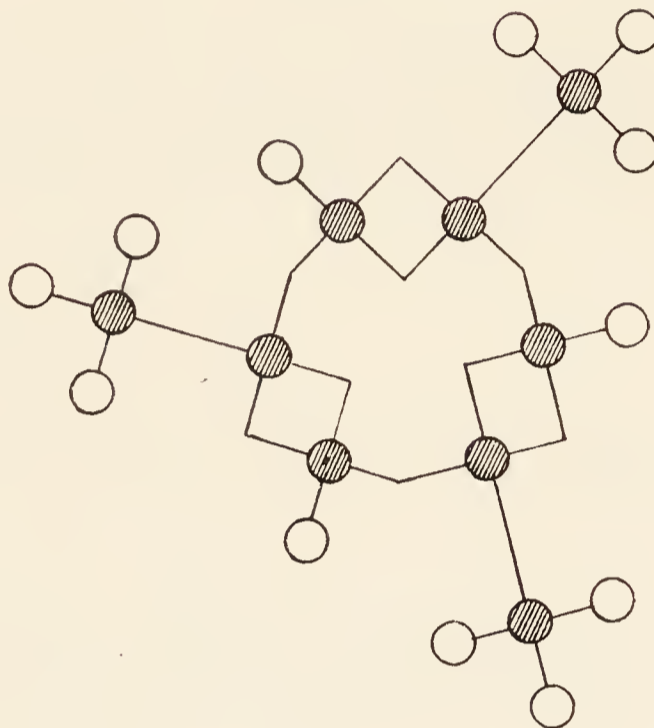
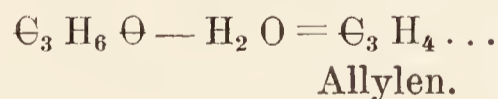


Fig. 2.

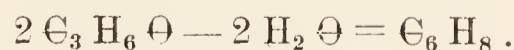


Hieran schließt sich die Erläuterung der Kondensation des Acetons mit den neuen graphischen Formeln:

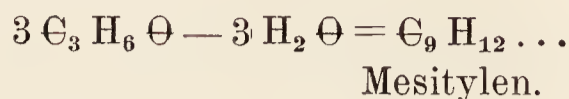
„Wenn 1 Mol. Aceton 1 Mol. $H_2 \Theta$ verliert, so tritt der Sauerstoff (bei *a*) mit zwei Atomen Wasserstoff einer Methylgruppe (etwa bei *b*) aus; es entsteht ein Kohlenwasserstoff von der Formel $C_3 H_4$:



„Treten 2 Mol. Aceton, unter Verlust von 2 Mol. $H_2 \Theta$, zu einer geschlossenen Kette zusammen (indem 1 Mol. $H_2 \Theta$ bei *a* austritt, während der Sauerstoff des zweiten bei *c*, der Wasserstoff bei *b* entnommen wird), so entsteht ein Kohlenwasserstoff $C_6 H_8$:

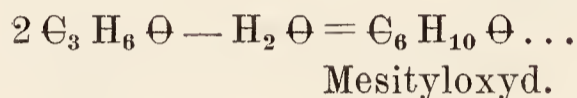


„3 Mol. Aceton, die sich unter Verlust von 3 Mol. Wasser zu einer geschlossenen Kette vereinigen, erzeugen, wie schon erwähnt, Mesitylen:

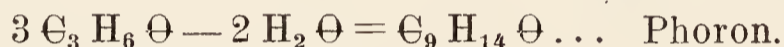


„Ich glaube indessen nicht, wie dies Fittig¹⁾ anzunehmen scheint, daß das Mesitylen durch Vereinigung dreier Allylenmolecüle entsteht, ich halte es vielmehr für wahrscheinlicher, daß es direct aus Aceton gebildet wird.

„Wenn ferner zwei Acetonmolecüle sich so vereinigen, daß nur Ein Molecül Wasser austritt (bei *a*), und daß folglich eine offene Kette bleibt, so hat man das Mesityloxyd (Mesitylather):



„Treten 3 Mol. Aceton in derselben Weise zusammen, so also, daß (bei *a* und *c*) 2 Mol. Wasser austreten, so bleibt ebenfalls eine offene Kette, das Phoron²⁾:



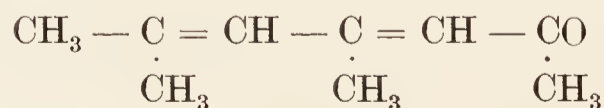
„4 Acetonmolecüle endlich, die sich in derselben Weise durch Austritt von nur 3 Mol. Wasser zu einer offenen Kette vereinigen, würden die Verbindung $\text{C}_{12} \text{ H}_{18} \text{ O}$ erzeugen; dies ist die Formel des Xylitöls:



„Was nun den aus Phoron entstehenden, mit dem Cumol, Pseudocumol und Mesitylen isomeren Kohlenwasserstoff angeht, so erklärt sich seine Bildung wohl so, daß der am Einen Ende der Kette befindliche Sauerstoff sich nicht mit dem Wasserstoff des am andern Ende stehenden Methyls ver-

¹⁾ B. 8, 17 (1875) zeigten Fittig und Schroe, daß Mesitylen entsteht, wenn man Allylen in Schwefelsäure einleitet und das Reaktionsprodukt destilliert. „Die Polymerisierung des Allylens findet, wie weitere Versuche zeigten, nicht bei der Absorption derselben durch die Schwefelsäure, sondern erst bei der Destillation der dabei gebildeten Sulfosäure statt.“

²⁾ Kekulé hält demnach folgende Strukturformel des Phorons für wahrscheinlich:



eine Annahme, bei der die Kondensation des Phorons mit Schwefelsäure zu Mesitylen geführt hätte.

einigt, wodurch Mesitylen entstehen würde; so nimmt vielmehr, ähnlich wie dieß bei Bildung von Allylen aus Aceton der Fall ist, zwei Wasserstoffatome eines benachbarten und von demselben Aceton herrührenden Methyls. Die weitere Untersuchung dieses Kohlenwasserstoffs wird lehren, ob diese Ansicht begründet ist.“

Der folgende Satz setzt voraus, daß das Phoron aus Aceton identisch ist mit dem Phoron aus Camphersäure, was bekanntlich nicht zutrifft, aber Kekulé u. a. in Bonn veranlaßte, sich mit dem Campher zu beschäftigen. Daher lasse ich die Aeußerung folgen:

„Die Constitution des Phorons führt direct zu einer Ansicht über die etwaige Constitution der Camphersäure und des Camphers und folglich auch des Borneens und der isomeren Kohlenwasserstoffe (Terpentinöl). Ich will indeß späteren Versuchen nicht allzusehr vorgreifen, umsomehr, da nur neue Thatsachen zu Gunsten der einen oder der anderen jetzt möglichen Hypothesen entscheiden können.“

Kekulé's neue graphische Formeln und sein neues Kohlenstoffatommodell.

Vor zwei Jahren hatte Kekulé in seiner berühmten Abhandlung „*Sur la constitution des substances aromatiques*¹⁾“ seine 1859 in seinem Lehrbuch zuerst in die Wissenschaft eingeführten graphischen Formeln verwendet und in einer Anmerkung ihre Vorzüge gegenüber den Modifikationen dieser Formeln von Wurtz, Loschmidt und Crum Brown behauptet. Auch in seiner ein Jahr später erschienenen Annalen-Abhandlung „*Untersuchungen über aromatische Substanzen*“, deren theoretischer Teil im wesentlichen mit der französischen Mitteilung übereinstimmt, ist seine Stellungnahme gegenüber seinen ersten graphischen Formeln unverändert geblieben. Aber in dem darauf folgenden Jahr erfand Kekulé die von ihm in dem Anhang zu seiner Abhandlung „*Ueber die Constitution des Mesitylens*“ beschriebenen neuen graphischen Formeln und sein Kohlenstoffatommodell. Ich lasse seine Ausführungen wortgetreu folgen; sie beginnen mit einer Kritik seiner früheren graphischen Formeln:

„Ich darf wohl bei der Gelegenheit ein paar Worte über graphische Formeln und atomistische Modelle beifügen, zumal da derartige Hilfsmittel der Darstellung schon jetzt sehr allgemein angewandt werden.

„Die oben gebrauchten Formeln enthalten ein Princip, dessen man

¹⁾ A. 137, 134, Anm. **) (1866. 8. Febr.).

— II 373

— II 452
(1866)

II 529
(1867)

sich, wie ich glaube, seither nicht bedient hat; und sie bieten, wie mir scheint, vor ähnlichen bisher benützten graphischen Formeln einige Vorzüge. Sie sind auch als Modell ausführbar, und sie sind sogar nach einem Modell gezeichnet.

„Als ich vor einigen Jahren meine Ansichten über die atomistische Constitution der chemischen Verbindungen durch graphische Formeln¹⁾ zu erläutern mich bemühte, bediente ich mich einer Methode, nach welcher die Atome von verschiedener Valenz verschieden groß dargestellt waren. Die verschiedene Größe sollte die Idee ausdrücken, daß mehrwerthige Atome, in Bezug auf chemischen Werth, gewissermaßen als Vereinigung mehrerer einwerthiger Atome angesehen werden können. Nach mehrfachen Versuchen hatte ich dieser Form den Vorzug gegeben, weil sie nahezu alle nur denkbaren Verbindungsverhältnisse auszudrücken gestattet; einige Mängel waren mir gleich von Anfang an nicht entgangen. Diese Art der Darstellung ist seitdem von W u r t z²⁾, von N a q u e t³⁾ u. A. mit unwesentlichen Modificationen der Form angenommen worden; und ich habe in Händen vieler Fachgenossen nach diesem Princip angefertigte Modelle gefunden.

„Seitdem haben sich C r u m - B r o w n⁴⁾, F r a n k l a n d⁵⁾, H o f m a n n⁶⁾ u. A. in Zeichnung und in Modell einer andern Art der Darstellung bedient. Die Atome werden als Kreise oder als Kugeln, die Affinitäten als von ihnen auslaufende Linien oder Stäbe dargestellt. Man wird sich leicht überzeugen, daß diese Methode schon als Zeichnung weniger vollkommen ist, als die von mir benutzte. Zahlreiche Verbindungsverhältnisse können nicht wiedergegeben werden; es sei denn, daß man die Linien, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, je nach

1) Lehrbuch der organischen Chemie oder der Chemie der Kohlenstoffverbindungen, I, 159, Anm.*). 1. Lieferung 1859.

2) Leçons de philosophie chimique. Paris 1864.

3) Principes de Chimie fondés sur les théories modernes. Paris 1864.

4) On the theory of Isomeric Compounds. Roy. Soc. Edinburgh Trans. 23, III, 707—709 (2. 5. 1864).

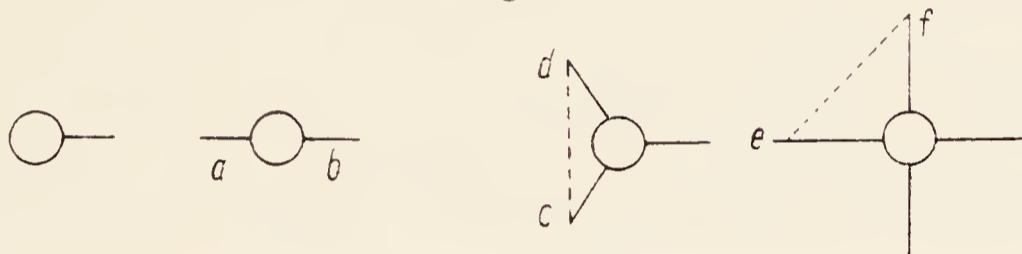
5) Lecture Notes for chemical students: embracing mineral and organic chemistry. London 1866.

6) On the combining Power of Atoms. Ch. News, 12, 166—169, 175—179, 187—190 (1865). — Sur la Force de combinaison des atomes, Leçon faite à l'institution Royale de Londres; par A. W. H o f m a n n. Traduit de L'anglais avec addition d'un aperçu rapide de philosophie chimique par M. L'abbé M o i g n o. Paris 1866.

Bedürfniß willkürlich stellt oder umbiegt. Als Modell hat die Methode noch einen andern Nachtheil. Sie bewegt sich nur scheinbar im Raume, während in der That Alles in Einer Ebene vorgeht. Das Modell leistet also nichts mehr wie die Zeichnung.

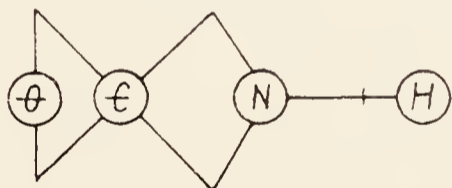
„Diese Unvollkommenheiten können, in Zeichnung und in Modell, bis zu einem gewissen Grade vermieden werden, und man kann eine größere Anzahl von Verbindungsverhältnissen ausdrücken, wenn man sich des Principis bedient, welches in den oben gezeichneten Formeln in Anwendung gekommen ist. Man wählt die Längen der die Verwandtschaften ausdrückenden Linien so, daß die Endpunkte dieser Linien stets gleich weit von einander entfernt sind. So daß also: $ab = cd = ef$.

Fig. 3.



„Man kann dann alle Atome nicht nur durch eine, sondern auch durch je zwei Verwandtschaftseinheiten mit einander binden (Fig. 4). Die Darstellungsweise ist demnach für die am häufigsten vorkommenden Fälle

Fig. 4.



genügend; sie ist aber immer noch sehr unvollständig. Sie gestattet nicht, drei Kohlenstoffaffinitäten gegen drei Verwandtschaftseinheiten zu binden, die einem andern Kohlenstoffatome oder einem Atome Stickstoff zugehören.

„Auch diese Unvollkommenheit läßt sich, im Modell wenigstens, vermeiden, wenn man die vier Verwandtschaftseinheiten des Kohlenstoffs, statt sie in eine Ebene zu legen, in der Richtung hexaedrischer Axen so von der Atomkugel auslaufen läßt, daß sie in Tetraederebenen endigen. Dabei werden die Längen der Drähte, welche die Verwandtschaftseinheiten ausdrücken, ebenfalls so gewählt, daß die Abstände der Enden stets gleich groß sind. Eine einfache Vorrichtung, deren Besprechung

hier zu weit führen würde, macht es möglich, die Drähte je nach Bedürfnis gradlinig oder in jedem beliebigen Winkel zu verbinden¹⁾.

„Ein derartiges Modell gestattet das Binden von 1, 2 und von 3 Verwandtschaftseinheiten; und es leistet, wie mir scheint, Alles, was ein Modell überhaupt zu leisten im Stande ist.“

Erinnern wir uns daran, daß Kekulé bereits in seinen bis 1865 und 1866 veröffentlichten Abhandlungen „*Sur la constitution des substances aromatiques*“ und „*Untersuchungen über aromatische Verbindungen*“ C r u m B r o w n s graphische Formeln für weniger zweckmäßig hielt als die dort gebrauchten alten graphischen Formeln. Wir haben auch erfahren, daß C r u m B r o w n damals sofort auf einen Fehler in der den Abhandlungen beigegebenen Tabelle graphischer Formeln hinwies. Zuerst sind C r u m B r o w n s graphische Formeln, die in England²⁾ vielen Beifall fanden, durch seine 1864 veröffentlichte Abhandlung³⁾ „*On the theory of isomerie compounds*“ bekannt geworden. Nicht ohne Lächeln wird man den Satz lesen in einer Anmerkung: „This method“ (die Konstitutionsformeln graphisch darzustellen) „seems to me to present advan-

1) Die Befestigung der neuen Kohlenstoffatommodelle aneinander oder mit anderen Modellen mehrwertiger Atome wird bei einfacher Bindung durch längsseitig aufgeschnittene Messinghülsen bewirkt, die auf die Valenzmessingdrähte passen. Die weißen Wasserstoff- oder grünen Chloratommodelle sind mit kurzen Messinghülsen versehen, die ebenfalls auf die Valenzstäbe der Atommodelle der mehrwertigen Elemente passen. Mehrfache Bindung zweier Kohlenstoffatommodelle wird durch kurze Messinghülsen erreicht, die am geschlossenen Ende mit einer kleinen Oese versehen sind. Ein durch die Oesen gezogener kleiner Ring verbindet zwei dieser Hülsen beweglich miteinander. Durch zwei solcher Hülsenpaare kann man zwei Kohlenstoffatommodelle mit einander in doppelte, durch drei Doppelhülsen in dreifache Bindung bringen. An einigen Kohlenstoffatommodellen sind kurze Messinghülsen angebracht, die auf ein Stativ passen, so daß man das Modell einer mehrere Kohlenstoffatome enthaltenden organischen Verbindung standfest aufstellen kann.

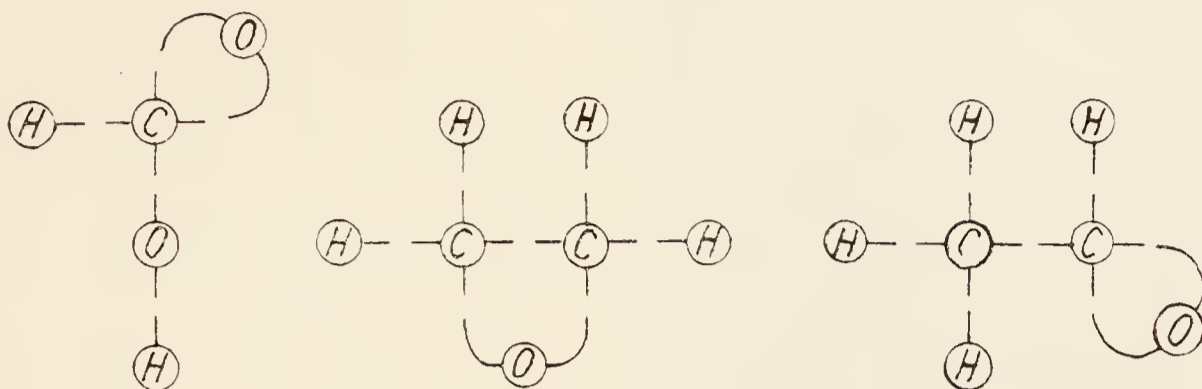
Seit 1909 sind im Bonner chemischen Institut aus dünnem Draht hergestellte Spiralen statt der Hülsen im Gebrauch, um die Atommodelle miteinander zu verbinden. Diese Erfindung des damaligen Vorlesungs-Institutsgehilfen H e i n r i c h B r e u e r ist ausnehmend bequem für kleine Modelle zum Privatgebrauch, auch gestattet sie, die B a e y e r 'sche Spannungstheorie besonders einleuchtend zu veranschaulichen.

2) Lecture notes, for chemical students: embracing mineral and organic chemistry, by E d w a r d F r a n k l a n d, London 1866.

3) Trans. Roy. soc. Edinburgh, 23, III, 707—719 (1864). Schon 1861 hatte C r u m B r o w n seine graphischen Formeln in einer der medizinischen Fakultät

Handwritten note: ... conditions ... I have ...
Handwritten note: ... the ... of ...
Handwritten note: ...

tages over the methods used by Professors Kekulé and Erlenmeyer¹⁾." Ich entnehme dieser Abhandlung Crum-Browns graphische Formeln für Ameisensäure, Aldehyd und Aethylenoxyd:



Zur Veranschaulichung von Crum-Browns graphischen Formeln erdachte James Dewar Atommodelle, die Sir Lion Playfair 1866 an Kekulé schickte und die 1925 noch in der Sammlung des chemischen Instituts der Bonner Universität vorhanden waren. Beschrieben sind diese Modelle in der im Jahresbericht der Chemie nicht berücksichtigten Abhandlung „*On the oxidation of phenyl alcohol, and a mechanical arrangement adapted to illustrate structure in the nonsaturated hydrocarbons; by J. Dewar: Communicated by Professor Playfair*¹⁾).

Sir James Dewar hatte die Güte, mir 1910 eine Abschrift der in dieser Abhandlung gegebenen Beschreibung seiner Modelle zu senden, der ich die nachfolgenden Sätze entnommen habe:

„In connection with this subject, I bring before the Society a simple mechanical arrangement adapted to illustrate structure in the non-saturated hydrocarbons. This little device is the mechanical representative of Dr. C. Brown's well known graphic notation. A series of narrow thin bars of brass of equal length are taken, and every two of the bars clamped in the centre by a nut, so as to admit of free motion the one on the other. Such a combination represents a single carbon atom with its four places of attachment. In order to make the combination look like an atom, a thin round disc of blackened brass can be placed under the central

der Universität Edinburgh als Inaugural-Dissertation vorgelegten, in keiner Zeitschrift veröffentlichten Abhandlung: „*On the chemical combination*“ angewendet. Auf Veranlassung befreundeter Fachgenossen gab Crum Brown 1879 einen unveränderten Abdruck dieser Schrift als einen Beitrag zur Geschichte der Entwicklung der graphischen chemischen Formeln heraus.

¹⁾ Proceedings of the Royal Society of Edinburgh, Session 1866—1867, 6, 82—86 (1867).

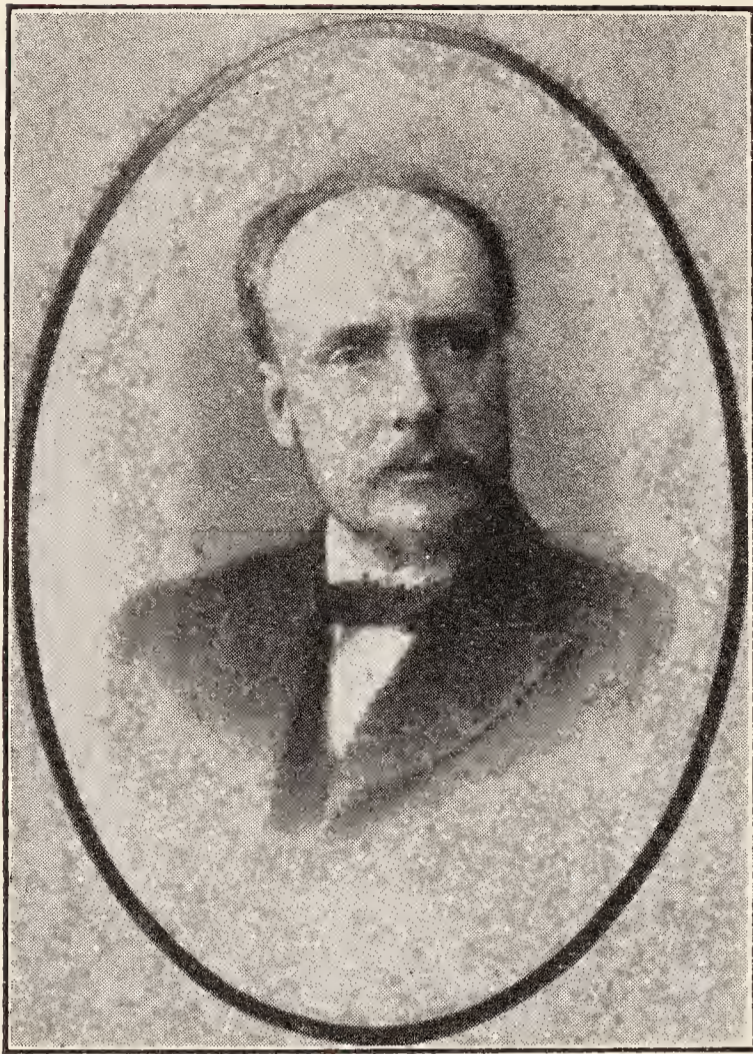


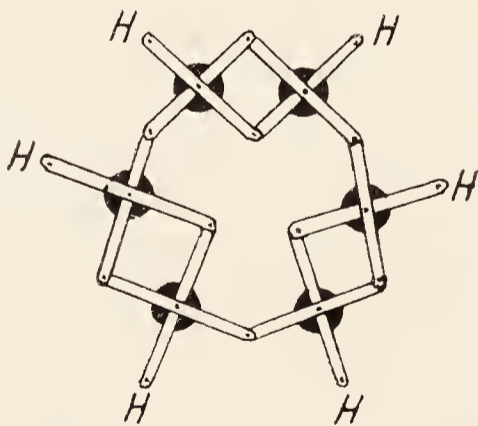
Abb. 63. James Dewar. 1890.

nut. At the ends of the arms are holes to connect one carbon atom with another by means of a nut. The filling up of the places of attachment may be effected by slipping on the arms round discs of brass having a groove attached, and placing the symbol of the chemical element on the round projection. A carbon atom would then look like the following diagram:



Die Wasserstoffatome sind weiß gefärbte runde Messingscheiben mit Schraubenansatz. Die Schraube wird durch die

Oeffnung der Valenzstäbchen geschoben und von unten durch eine Schraubenmutter festgehalten. Das Sauerstoffmodell eine rotgefärbte runde Messingscheibe mitten auf einem Messingstreifen, der so abgepaßt ist, daß seine Enden genau den Abstand zwischen den Enden zweier senkrechten Kohlenstoffvalenzen einnehmen.



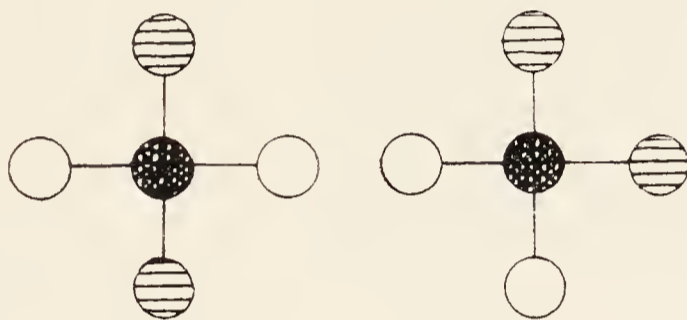
Unter Verwendung dieses Modells zeichnet Dewar sieben mögliche Benzolkernformeln, darunter die vorstehende von Kekulé.

Damals war Dewar Assistent von Sir Lyon Playfair, es war seine erste wissenschaftliche Abhandlung; im Sommer 1867 ging er

zu Kekulé nach Gent, um ihn zu hören und unter ihm ein Semester zu arbeiten.

Ein Vergleich mit der Mesitylenformel zeigt, wie richtig Kekulé den schwachen Punkt der Crum Brownschen Formeln, die immerhin als Vorläufer der neuen graphischen Formeln anzusehen sind, herausgefunden und vermieden hatte.

Wenn dann Kekulé es als eine Unvollkommenheit seiner neuen graphischen Kohlenstoffatomformeln bezeichnet, daß die Verwandtschaftseinheiten in einer Ebene liegen und deshalb manche Bindungsverhältnisse, wie die Verbindung mit Stickstoff im Cyan, nicht dargestellt werden könnten, so ist die Formel auch noch von einem Gesichtspunkt aus zu verwerfen, auf den Kekulé nicht hinweist: die Disstitutionsprodukte des Methans müßten in zwei isomeren Modifikationen



auftreten, wofür keine Beobachtungen sprechen. Auch diesen Nachteil beseitigt Kekulé's Kohlenstoffatommodell, dessen vier Verwandtschaftseinheiten in Tetraederebenen endigen.

Dagegen ist das neue Kohlenstoffatommodell unstreitig der bedeutendste, seither erzielte Fortschritt in der Veranschaulichung des Baues der Kohlenstoffverbindungen. Kekulé sagt mit vollem Recht: „es leistet, wie mir scheint, Alles, was ein Modell überhaupt zu leisten im Stande ist.“ Auf der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt am 21. Sept. 1867 führte er selbst einem größeren Kreis von Fachgenossen seine neuen Modelle vor. In seinen Vorlesungen in Bonn verwendete er sie stets bei der Erläuterung der Bindungsverhältnisse der Kohlenstoffatome in den gesättigten und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, der Isomerie der Paraffine und Paraffinalkohole, des Acetaldehyds mit dem Aethylenoxyd, des Benzols u. a. m.

So mag auch der junge v a n ' t H o f f bei seinem von ihm bewunderten berühmten Lehrer die ersten Eindrücke empfangen haben, die ihn zur Ausbildung der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstofftetraeder führte; historisch läßt sich das nicht mehr feststellen. Aber hingewiesen sei doch

bei dieser Gelegenheit darauf, daß sich bereits 1860 Louis Pasteur über die Ursachen der Isomerie der beiden optisch aktiven Weinsäuren folgendermaßen äußerte:

„Sind die Atome der Rechtssäure in der Form einer rechtsgedrehten Spirale gruppiert, oder *stehen sie in den Ecken eines unregelmäßigen Tetraeders*“ [von mir kursiv gedruckt] „oder sind sie in einer anderen asymmetrischen Anordnung verteilt? Wir wissen es nicht. Aber zweifellos haben wir es mit einer asymmetrischen Anordnung zu thun, deren Bilder sich gegenseitig nicht decken können. Nicht weniger sicher ist es, daß sich die Atome der Linkssäure in entgegengesetzter Anordnung befinden“¹⁾. Mit Hilfe der Kekulé'schen Atommodelle läßt sich die Grundlage der Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom in vortrefflicher Weise zur Anschauung bringen.

Von Kekulé's Atommodell ist Adolf von Baeyer's Spannungstheorie abgeleitet. Ich entnehme seiner Abhandlung: „*Ueber die Polyacetylenverbindungen*“²⁾ folgende Sätze: „Die vier Valenzen des Kohlenstoffatoms wirken in den Richtungen, welche den Mittelpunkt der Kugel mit den Tetraederecken verbinden, und welche miteinander einen Winkel von $109^{\circ} 28'$ machen. Die Richtung der Anziehung kann eine Ablenkung erfahren, die jedoch eine mit der Größe der letzteren wachsende Spannung zur Folge hat.

„Eine Vorstellung von der Bedeutung dieses Satzes kann man sich leicht machen, wenn man von dem Kekulé'schen Kugelmodell ausgeht und annimmt, daß die Drähte, einer elastischen Feder ähnlich, nach allen Richtungen hin beweglich sind.“

von Baeyer hat dann die Ablenkungswinkel der von ihm als „*Achsen*“ bezeichneten Valenzstäbe des Kekulé'schen Kohlenstoffatommodells bei den ringförmigen Kohlenwasserstoffen berechnet und gezeigt, daß die Ablenkung am kleinsten beim Pentamethylen und danach beim Hexamethylen ist. Seitdem spricht man von der *Ringspannung*.

Ausgehend von der Annahme, daß die Pentacarbonidringe, wenn sie die beständigsten sind, auch am leichtesten entstehen müßten, unternahm

¹⁾ Recherches sur la dissymetrie moléculaire des produits organiques naturels. Leçons de chimie professée en 1860. Paris 1861. Vgl. Ostwald's Klassiker der exakten Wissenschaften, Nr. 28: Ueber die Asymmetrie bei natürlich vorkommenden organischen Verbindungen von Pasteur. Uebersetzt und herausgegeben von M. und A. Ladenburg.

²⁾ B. 18, 2277 (1885).

Joh. Wislicenus¹⁾ die Destillation des adipinsauren Calciums und erhielt tatsächlich das Cyclopentanon, während das Succinon aus bernsteinsaurem Calcium nicht erhalten werden konnte.

Ebenso liegt es bei den heterocyclischen Ringsystemen, die sich dann am leichtesten bilden und am beständigsten sind, wenn die Ringspannung gering ist, wie bei γ - und δ -Laktonen, γ - und δ -Laktamen u. a. m.

Wenn auch nicht gerade bequem, so lassen sich doch selbst mittels Kekulé's Kohlenstoffatomen gebaute Modelle verwickelter Kohlenstoffverbindungen durch eine sorgfältige



Abb. 64. Hans Meerwein. 1922.

Zeichnung anschaulich wiedergeben. J. Bredt²⁾ hat davon in seinen späteren Campherarbeiten mehrfach Gebrauch gemacht. Zum Schlusse meiner Betrachtung setze ich als Beispiel die Zeichnung des *Bicyclo-[1,2,3]-nonans* von Hans Meerwein hierher, der diesen merkwürdigen Kohlenwasserstoff im Verlauf einer ausgezeichnet schönen, 1921/22 im Bonner chemischen Institut ausgeführten Arbeit³⁾ entdeckte. Er schreibt:

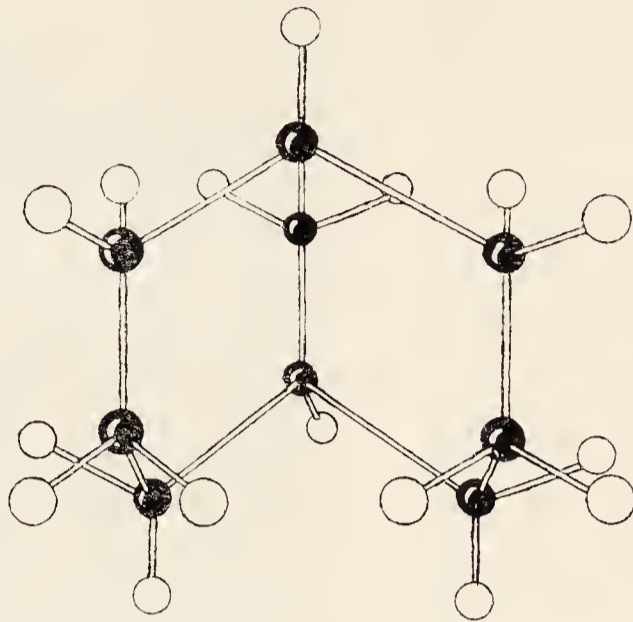
„Konstruiert man sich mit Hilfe der Atommodelle die Raumformel des *Bicyclo-[1,2,3]-nonans*, so ergibt sich, wie die folgende Wiedergabe zeigt, die Möglichkeit einer völlig spannungslosen

1) Tageblatt der Naturforscher-Versammlung zu Heidelberg 1889, S. 227—229; A. 275, 309 (1893).

2) Vgl. Studie über die räumliche Konfiguration des Camphers und einiger seiner wichtigsten Derivate von J. Bredt: „Aus der Festschrift Adolf Wüllner gewidmet zum 70. Geburtstage, 13. Juni 1905“.

3) J. pr. Ch. [2] 104, 161—206 (1921): Ueber bicyclische und polycyclische Verbindungen mit Brückenbindung. Ueber das *Bicyclo-[1, 2, 3]-nonan* und seine Abkömmlinge.

Anordnung der 9 Kohlenstoffatome, hierdurch erklärt sich einerseits die große Bildungsneigung, andererseits die Beständigkeit der Bicyclononanderivate.“



Zum Schlusse vergleiche ich noch M e e r w e i n s Bemerkung über den Diamantkrystall mit einer seiner Zeit von B a e y e r angestellten Betrachtung: „Noch von einem anderen Gesichtspunkt aus beansprucht die Raumformel des Bicyclononans“, sagt M e e r w e i n, „ein gewisses Interesse, da in ihr die Anordnung der Kohlenstoffatome die gleiche ist, wie sie nach Untersuchungen von L ä u e und B r a g g im Diamantkrystall vorliegt.“ Schon B a e y e r¹⁾ stellte folgende Ueberlegung an: „Die schwarze Kohle entspricht offenbar einer möglichst stabilen Anordnung der Kohlenstoffatome, d. h. es werden nach dem siebenten“ — oben von mir angeführten — „Satz in ihr möglichst viele einfache Bindungen und möglichst wenig Ablenkungen der Affinitätsachsen vorkommen.“

¹⁾ B. 18, 2281 (1885). Vgl. J. pr. Ch. 98, 315 (1918): Die B a e y e r'sche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten; von E r n s t M o h r.

Die Bonner Zeit.

Kekulé's Amtsvorgänger in Bonn¹⁾.

Bei Gründung der Universität 1818 lehrte der von Halle nach Bonn berufene, aus dem Apothekerstand hervorgegangene Karl Wilhelm Gottlob Kastner Chemie, Pharmazie und Physik, folgte aber schon 1821 einem Ruf nach Erlangen. Hervorgehoben sei, daß bei ihm der junge Justus Liebig seine Universitätsstudien begann und ihm nach Erlangen folgte.

Schon 1819 hatte das Ministerium den Erlanger Privatdozenten Karl Gustav Bischof²⁾ als außerordentlichen Professor für Technologie berufen, dem einige Räume im Poppelsdorfer Schloß als Hörsaal und Laboratorium angewiesen wurden. Ihm fiel nach Kastners Weggang auch die Vorlesung über allgemeine Chemie zu. Bischofs Vorlesungen erwarben sich in Fachkreisen große Anerkennung. Neben der Technologie beschäftigten ihn hauptsächlich geologische Untersuchungen, sein Hauptwerk, ein Lehrbuch der chemischen und der physikalischen Geologie, bahnte eine neue Richtung in der Geologie an. Das Ministerium verlieh ihm daher den Titel eines Geheimen Bergrates. Vor allem untersuchte Bischof eine Reihe Mineralquellen, besonders rheinischer, auch ist der Sprudel in Lippspringe auf seine Anregung erbohrt worden. Sein Sohn Karl³⁾ erbohrt 1852 die Thermen des Bades Neuenahr und den Apollinarisbrunnen. Die noch heute blühende Fabrik der Brüder Rhodius in Burgbrohl, die unter Verwendung der dort der Erde entströmenden

¹⁾ Vgl. Die Naturwissenschaften: „Zur Jahrhundertfeier der Bonner Universität: Die Entwicklung der Naturwissenschaft an der Bonner Universität seit ihrer Begründung: Chemie. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Richard Anschütz“, 7, 548—555 (1919); „Der chemische Unterricht in Bonn vor Kekulé von Alfred Benrath, Archiv für die Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik, 7, 56—66 (1916).

²⁾ Pogg. Hdw. I, 201; III, 134. Vgl. ferner: „Zur Stellung von Karl Gustav Bischof (Bonn) in der Chemie des 19. Jahrhunderts von Paul Diergart“, aus Studien zur Geschichte der Chemie, Festgabe für Edmund von Lippmann, S. 195—203.

³⁾ Pogg. Hdw. III, 135.



Abb. 65. Karl Gustav Bischof.
(Originalgemälde im Besitz von Fräulein
Isabelle Bischof, seiner Tochter.)

Kohlensäure Bleiweiß herstellt, verdankt Gustav Bischofs Rat ihre Entstehung. In den Jahren 1848—49 gab Bischof zwei Bände „Populäre Briefe an eine gebildete Dame über die gesamten Gebiete der Naturwissenschaften“ heraus, ein Unternehmen, wozu ihn wohl Liebig in erster Auflage 1844 erschienenen „Chemische Briefe“ angeregt hatten.

Ebensowenig wie an anderen preußischen Hochschulen war damals der praktische chemische Laboratoriumsunterricht in Bonn eingeführt. Erst Justus Liebig im Jahre 1840 in seinen Annalen der Chemie und Pharmacie veröffentlichte bittere Kritik: „Ueber das Studium der Naturwissenschaften

und den Zustand der Chemie in Preußen“¹⁾ brach dem Laboratoriumsunterricht an den preußischen Hochschulen Bahn. Ueber die im Poppelsdorfer Schloß damals Bischof zugewiesenen Räume, die er aus eigener Anschauung kannte, fällt Liebig das gerechte, aber vernichtende Urteil: „Ein vortreffliches Lokal, das zu allen anderen Zwecken vielleicht, aber nicht für ein Laboratorium passend ist.“

Im Jahre 1845 habilitierte sich August Wilhelm Hofmann, einer der begabtesten Schüler Liebig in Bonn, das er jedoch nach einem Semester verließ, um einem verlockenden Ruf nach London zu folgen. Das preußische Ministerium gab ihm erst zwei, dann weitere drei Jahre Urlaub und ernannte ihn zum außerordentlichen Professor²⁾.

Das preußische Kultusministerium drängte Bischof, endlich den praktischen Laboratoriumsunterricht aufzunehmen, und er richtete im

¹⁾ A. 34, 97—136 (1840).

²⁾ B. 35, 24 (1902). Sonderheft „August Wilhelm von Hofmann. Ein Lebensbild, verfaßt von Jacob Volhard und Emil Fischer“.

Gartensaal des Poppelsdorfer Schlosses zwölf Arbeitsplätze ein, in dem damals die später erst nach Dresden, dann nach Halle übergeführte Bibliothek der Kaiserlichen Leopoldinisch-Carolinischen Deutschen Akademie der Naturforscher aufgestellt war. Da Bischof selbst keine Freude an der Erteilung des praktischen Unterrichts hatte, so übernahm ihn Carl Heinrich Detlev Boedeker¹⁾, der sich 1850 in Bonn habilitiert hatte, aber 1854 einem Ruf als außerordentlicher Professor der physiologischen Chemie nach Göttingen folgte. Seine Stelle übernahm 1855 der als außerordentlicher Professor von Breslau nach Bonn versetzte Privatdozent Friedrich Moritz Baumer²⁾, der 1857 sein Entlassungsgesuch einreichte, „weil er bei der schlechten Beschaffenheit der Laboratoriumsräume krank geworden sei“.

Zum Nachfolger Baumer's berief das Ministerium wiederum einen Breslauer Privatdozenten, den Züricher Hans Landolt, als außerordentlichen Professor nach Bonn. Der Laboratoriumsunterricht nahm unter diesem vortrefflichen Experimentator und pflichttreuen Lehrer einen solchen Aufschwung, daß bald an 30 Praktikanten in dem kleinen Laboratorium unterzubringen waren und Landolt seine Vorlesung über Experimentalchemie zweimal am Tage halten mußte, da der ihm zugewiesene kleine Hörsaal die Schar seiner Zuhörer nicht mit einem Male faßte.

Im Jahre 1863 ließ sich Bischof von seinen amtlichen Verpflichtungen entbinden, las aber immer noch in seinem Hörsaal im Poppelsdorfer Schloß bis zu seinem Tode 1870 über reine und angewandte Experimentalchemie, über analytische Experimentalchemie, über Technologie und über Geologie.

Berufung von August Wilhelm Hofmann. Bau des chemischen Instituts.

Der preußische Kultusminister von Mühler bot den dadurch frei gewordenen Lehrstuhl der Chemie in Bonn August Wilhelm Hofmann³⁾ an, der sich, wie oben erwähnt, vor 18 Jahren in Bonn habilitiert hatte. Allein in demselben Jahre, in dem Bischof von seinem Lehrstuhl zurückgetreten war, starb am 29. August Eilhard Mitscherlich, der ausgezeichnete Vertreter der Chemie an der Universität Berlin. Nachdem sich Hofmann kaum für Bonn entschlossen hatte, erhielt er den Ruf nach Berlin. Der Minister hatte Hofmann die

¹⁾ Pogg. Hdw. I, 221—222.

²⁾ Pogg. Hdw. I, 117—118.

³⁾ Vgl. B. 35, 79 (1902). Sonderheft August Wilhelm von Hofmann. Ein Lebensbild, verfaßt von Jacob Volhard und Emil Fischer.



Abb. 66. August Wilhelm Hofmann
A. K.-Z.

Errichtung eines großen chemischen Instituts in Bonn zugesagt. Auch in Berlin war kein irgendwie ausreichendes Unterrichtslaboratorium vorhanden. Der Minister, dem es lieber war, wenn Hofmann den Berliner Ruf annahm, versprach ihm, daß nicht nur ein neues Laboratorium in Berlin, sondern auch der bereits geplante Laboratoriumsbau in Bonn ausgeführt werden sollte. So kam es, daß in beiden Universitäten chemische Institute nach Hofmanns Plänen entstanden, und da die Bauten auch in Bonn sofort in Angriff genommen wurden, hatte der Nachfolger Hofmanns in Bonn keinen Einfluß auf die äußere Gestaltung des Instituts, in dem er

später lehren sollte. Unter diesen Umständen verzögerte sich die Wiederbesetzung der Bonner Professur.

In Betracht kamen Kolbe und Kekulé, daneben wohl auch noch Limpricht. Einen Einblick in diese Verhältnisse eröffnet uns ein Brief Kekulé vom 16. März 1865 an seinen Freund Baeyer in Berlin; er schreibt ihm:

Lieber Freund!

Mein letzter Brief ist zwar bis jetzt ohne Antwort geblieben, aber ich schreibe Ihnen heute doch, wesentlich um Ihnen eine Stelle aus einem Brief von Hugo Müller mitzuteilen, die mich persönlich zwar mehr interessirt wie Sie, die aber auch für Sie nicht ohne Interesse sein wird. Ich schreibe Ihnen eine Seite aus Müller's Brief ab, wir sehen dann weiter.

„Vor einigen Tagen war Hofmann bei mir und nachdem wir über allerlei gekohlt, fragte ich, wie es denn mit der Besetzung von Bonn stehe. Ja, sagte er, das ist eine sonderbare Sache; es ist immer noch nicht entschieden; Kolbe und Kekulé sind im Vorschlag, aber wie es so manchmal im Leben geht, Unbedeutendes hat bisweilen ernste Folgen. Wenn Kolbe die Stelle bekommt, so hat er es nur allein Kekulé zu verdanken! Wie so? Ja sehen Sie, als ich vor einiger Zeit in Berlin von einer gewissen einflußreichen Person gefragt wurde, wen ich in Vorschlag bringen würde, antwortete ich, daß nach meiner Ansicht Kekulé und Kolbe die Leute für den Platz wären, jedoch könnte ich mich nicht entschließen,

zwischen Beiden zu entscheiden. „Hm! ja doch,“ erwiderte die Persönlichkeit, welche offenbar schon Quellenstudien über die Verdienste beider gemacht hatte, indem er einen Band der Annalen aufschlug, „aber wie kann ein Mann, ein gentleman, einen solchen unwürdigen Angriff auf einen Fachgenossen machen, wie Kekulé hier gegen Kolbe“. Artikel über Oxamid. Hofmann suchte die Sache zu modificiren, aber der Herr, welcher nebenbei gesagt kein Chemiker ist, schien auf seiner Ansicht zu bestehen, daß Sie in der Abfassung jenes Artikels ein Verbrechen begangen haben, welches im vorliegenden Fall große Berücksichtigung verdiene. Hofmann fügte noch hinzu, „und sehen Sie, die Bonner wollen Kolbe nicht haben“, und wäre diese Sache nicht vorgefallen, so wäre keine Frage, wer die Stelle bekommen würde.

So stehen die Sachen im Augenblick, und wenn Sie in Berlin durch irgend Jemand eine Vertheidigung an den Mann bringen könnten, so wäre vielleicht noch Etwas zu erreichen. Da Hofmann mir den Namen nicht sagte, so kann ich Ihnen leider nicht sagen wie dies anzufangen, doch sollte ich denken, daß Baeyer der Sache auf die Spur kommen könnte.“

So weit Müller. — Was sagen Sie nun dazu! Wissen Sie, wie die Sache im Augenblick steht? Wer ist diese geist- und einflußreiche Persönlichkeit? Können Sie derselben direkt oder indirekt beikommen? —

Nach Allem was ich höre, haben Sie persönlich keine Aussicht. Wenn dem aber so ist, so stehe ich Ihnen näher, als Mensch und als Chemiker, wie Kolbe und Sie könnten vielleicht direkt oder indirekt Ihren Einfluß geltend machen. Könnten Sie jener geist- und einflußreichen Persönlichkeit nicht klar machen, oder klar machen lassen, Kolbe sei auch kein Puritaner, er habe seine Fachgenossen vielfach in ganz anderer Weise behandelt, wie ich ihn; und wenn ihm einer der Vielen, denen er „leeres Formenspiel“, „leichtfertige Hypothesen“ und „unwissenschaftliche Spielereien“ etc. vorgeworfen habe, in einem geeigneten Moment zwar unsanft, aber doch berechtigt auf die Finger geschlagen, so beweise dies nicht, daß der Sünder kein gentleman!

Sehen Sie einmal zu, ob Sie nicht Anknüpfungspunkte finden können und setzen Sie, wenn es geht, alle Hebel in Bewegung. Ich reiße mir zwar die Haare nicht aus — die wenigen, die mir noch bleiben — wenn mir Bonn entgeht; und ich habe offen gesagt, bis heute niemals geglaubt, daß ich ernstliche Aussicht habe; aber es wäre doch immerhin verdammt dumm, wenn eine solche Lapperei den Ausschlag geben sollte.

Ich rechne auf Ihre Freundschaft und Diskretion! u. s. w.

Mit herzlichem Gruß

Ihr

Aug. Kekulé.

Allein Baeyer kann ihm die gewünschte Auskunft nicht geben, auf die Kekulé ungeduldig wartete, wie er ihm im Anfang eines langen Briefes vom 10. April 1865 schreibt, in dem er ihm von seinen zahlreichen neuen, durch die Benzoltheorie angeregten Arbeiten erzählt. Folgende Stelle aus diesem Brief zeigt, wie sehr sich Kekulé über einen Artikel aus einer englischen Zeitschrift freute, in dem sein Lehrbuch von Williamson überaus günstig beurteilt worden ist:

Und darüber fällt mir ein, daß diese Theorie — die Benzoltheorie ist gemeint — auf Williamson einen großen Eindruck gemacht zu haben scheint. Er hat mir eine Nummer einer englischen Zeitschrift zugeschickt — *The Reader*, 1 Avril — darin findet sich ein Artikel von ihm (wenigstens hat er ihn mit Tinte A. W. W. — Alexander Williams Williamson — unterzeichnet) unter dem Titel: *Progress of organic chemistry, der also anfängt: Prof. Kekulé's manual of organic chemistry, etc.* Der ganze Artikel handelt von mir, er nennt nicht einmal einen anderen Namen und enthält Nichts als das knolligste Lob. Wenn Sie vielleicht in einem Ihrer Club's das betreffende Journal auftreiben können, so lesen Sie doch der Curiosität wegen den Schwundel durch. Ich setze ein paar Sätze hierher um Ihnen einen Begriff davon zu geben. *There are not quite two volumes in the hand of the public etc., but enough has already appeared to secure the admiration and gratitude of chemists. — Carbon has been shown by Kek. to be tetratomic; and although the discovery has already thrown a flood of light upon organic chemistry, it is evident, from recently published papers of our author, that we have by no means got all, that the development of the idea of tetratomic carbon can give us. — The book even in its present incomplete state is one of the most original and masterly productions which chemistry can boast of. But the author is still one of the youngest among chemists of eminence, and is still hard at work discovering, systematizing, and teaching, etc. etc.*

Was sagen Sie dazu? Ist das nicht zum Dickwerden? Früher würde Etwas der Art vielleicht Einfluß auf mich ausgeübt haben; jetzt läßt es mich kalt.

Offenbar wollte er mit dem Hinweis auf dieses Urteil des berühmten englischen Chemikers seinem Freunde B a e y e r ein weiteres Argument zur Verfügung stellen, um es in maßgebenden Berliner Kreisen zu Kekulé's Gunsten zu verwerten.

Aber die Geduldsprobe war noch lange nicht zu Ende. Nach einem Jahr entschloß sich Kekulé, in den Osterferien 1866, B a e y e r in Berlin zu besuchen, um mit den dortigen Kreisen Fühlung zu nehmen. Damals entstand das ausgezeichnete Bild Kekulé's. Im Herbst 1866 besuchte Kekulé die Naturforscher-Versammlung in Hannover. Immer noch war keine Entscheidung über die Besetzung von Bonn getroffen, und Kekulé gab die Hoffnung, berufen zu werden, auf, wie aus einem Brief an B a e y e r vom 20. Jan. 1867 hervorgeht, worin es u. a. heißt:

Ich habe mich so daran gewöhnt, diese schwebende Frage als fortwährend schwebend zu betrachten, daß ich nicht leicht in Aufregung zu bringen bin. Ueberdies halte ich meine Chancen durchaus nicht mehr für besonders groß, und mein Erstaunen würde nicht übermäßig sein, wenn ich eines schönen Tages hörte, die Zeitung enthalte die Nachricht, Kolbe oder selbst Limpricht haben angenommen. Wenn Kolbe annimmt, so hat er meiner Ansicht nach Unrecht; aber er thut es vielleicht doch. Daraus, daß er togatus unterschreibt, lassen sich zwar allerdings keine bestimmten Schlüsse ziehen; selbst wenn er ablehnen will, so muß er den

Ruf wünschen, zunächst aus Ehrgeiz und dann, um sich in Leipzig zu verbessern.

Abwarten und Thee trinken! Bier hat der Doktor verboten.

Jedenfalls würden Sie mich verbinden, wenn Sie mir sobald sich etwas Neues ereignet, oder sobald Ihnen Etwas bekannt wird, darüber Mittheilung machen wollten. Daß ich eine etwaige Berufung mehr als ich es eingestanden, für Erlösung angesehen haben würde, ist vielleicht richtig. Man wird darüber in meinen zerstreut-hinterlassenen Papieren Auskunft finden, wenn ich einst in Gent als verlorener Deutscher gestorben sein werde.

„In jener Zeit“ — erzählte mir einst Kekulé — „ließ ich aus einer Art Aberglauben meine Genter Wohnung neu tapezieren, als ob ich immer dort bleiben wollte.“ Merkwürdig genug bei einem Manne, dessen Weltanschauung eine rein materialistische war.



Abb. 67. August Kekulé, März 1866.
In Berlin aufgenommen.

Kekulé wird nach Bonn berufen.

In der Tat bekam Kolbe den Ruf nach Bonn und — lehnte ihn ab. Kekulé's Aussichten stiegen. Er war als Jury-Mitglied, von der Belgischen Regierung abgeordnet, auf der Pariser Weltausstellung tätig, als das preußische Kultusministerium anfang, mit ihm über einen Ruf nach Bonn zu verhandeln. Aeüßerst gut gelaunt berichtete er seinem Freund Baeyer darüber in einem Brief vom 3. Juni 1867 aus Gent:

Ich glaube auf Ihre Diskretion rechnen zu können und ich denke überdieß, das Geheimniß des polichinelle wird nächstens stadtkundig werden. Daß aber das große Geheimniß Nichts anderes mehr ist, als ein *sécret de polichinelle*, wird Ihnen wohl klar werden, wenn ich Ihnen sage, daß schon Sonntag, den 26. Mai, Naquet in Brüssel war, um sich, bewaffnet mit einem Empfehlungsbrief von Wurtz, bei Stas als mein Nachfolger zu empfehlen. — Die Bonner Frage ist nämlich kaum eine Frage mehr; sie steht so:

d. d. 4 Mai. Vater Olshausen fragt „ganz vertraulich“ an etc.

d. d. 9 Mai. Ich antworte, daß im Allgemeinen geneigt, und bitte um Auskunft etc.

d. d. 17 Mai. Diverse Mittheilungen mit der Bitte, jetzt bestimmt erklären zu wollen, ob, oder ob nicht.

d. d. 20ten. Bescheidene Antwort der Braut am Hochzeitstage.

d. d. 25ten. Mein Brief dem Minister vorgelegt, der sofort die Ermächtigung gegeben an seine Majestät zu berichten, um die Bestallung zur allerhöchsten Vollziehung vorzulegen. (Stallung habe ich nun zwar in B. keine gesehen.) Dabei wünscht der l. (heißt lieb oder langweilig) Mann nur zu wissen, ob ich nicht etwa wegen meines „Verhältnisses“ zur belgischen Regierung einen kurzen Aufschub wünsche.

d. d. 27ten. Ganz und gar nicht! Habe in Belgien überhaupt keine Verhältnisse, und wenn ich so irgendwo ein Verhältniß habe, so ist Aufschub nie erwünscht.

So weit stehen die Sachen jetzt, und ich warte auf weitere Nachricht. Ich denke Seine Majestät wird sich in Paris zunächst etwa in derselben Weise amüsiren wie ich, um dann später, als ruhiger Bürger seinen Geschäften wieder nachzugehen. Also nochmals abwarten und Bier trinken! Denken Sie, Genter Bier! Eben bringt es Amelie — seine Haushälterin —, denn ich trinke allabendlich Uitzet statt Thee, das bekommt viel besser. —

Nun aber bitte ich nochmals, seien Sie diskret bis die Sache officiell geworden, zurückgehen kann der Verspruch zwar wohl nicht mehr, dazu sind beide Theile zu weit gegangen, aber Diskretion ist doch besser. —

Sie haben also gegen mich geschrieben! Auch Du Brutus! Ich bin sehr begierig zu lesen! Wenn es die Frage des Aufsuchens und Vermeidens ist, so sind wir vielleicht einer Ansicht; ich habe schon seit lange den thatsächlichen Beweis in Händen, daß meine Betrachtungen im Allgemeinen richtig sind, daß sie aber grade umgekehrt werden müssen um für den speciellen Fall richtig zu sein.

Als er endlich im Juni den heißersehnten Ruf nach Bonn erhielt, nahm er ihn freudig und mit berechtigtem Stolz an; kehrte er doch als der damals vom In- und Ausland anerkannt bedeutendste organische Chemiker in sein Vaterland zurück.

In Bonn hatte, wie weiter oben mitgeteilt, L a n d o l t festen Fuß gefaßt. Schon als B i s c h o f zu kränkeln begann, hatte L a n d o l t für ihn mit immer sich steigerndem Erfolg die Hauptvorlesung über anorganische Experimentalchemie gehalten.

In einem Brief vom 3. Juli 1867, in dem Kekulé seinem lieben Freund B a e y e r für seinen Glückwunsch zur Berufung nach Bonn dankt, spricht er sich auch über seine Stellung zu L a n d o l t folgendermaßen aus:

Mit Landolt, dem, wie Sie wohl wissen, die ‚Mitbenutzung‘ — des neuen Instituts bis zu einem gewissen Grade gestattet werden mußte, habe ich mich in folgender Weise verabredet. Keine Trennung des Laboratoriums, Alles ge-

meinschaftlich; keine Concurrenz, sondern Ergänzung. Viribus unitis! Die praktischen Arbeiten stehen also unter der Direction der zwei Professoren; die Schüler sind Schüler des Instituts und schreiben sich als solche ein. Die Einnahme aber wird getheilt, und zwar $\frac{2}{3} : \frac{1}{3}$. — Denken Sie Landolt hat im Augenblick 123 Zuhörer in seiner unorganischen Experimentalchemie! Konnte ich ihn da in eine untergeordnete Stellung drängen?

Außerdem war, wie wir wissen, seit seiner Heidelberger Dozentenzeit Kekulé mit Landolt befreundet, so daß eine Einigung beider Gelehrten auf keine Schwierigkeiten stieß.

„In glücklichster Weise“, schreibt Pribram, dem wir einen liebevollen Nachruf auf Landolt verdanken¹⁾, „ergänzten sich die beiden so grundverschiedenen Naturen, Kekulé der Romantiker und Landolt der Klassiker, und in vollster Eintracht trafen sie alle Anordnungen für die Einrichtung des neuen Instituts.“

In Kekulé's hinterlassenen Manuskripten habe ich den Entwurf eines ausführlichen Berichtes an den preußischen Kultusminister gefunden, aus dem diese Beziehungen klar hervorgehen. Ich entnehme diesem Schriftstück folgende Stellen:

Mit meiner Bestallung als ord. Prof. der Chemie an der Univers. Bonn erhielt ich das vom 11. Juni — 1867 — datirte Schreiben, in welchem Sie mich unter anderem davon in Kenntniß setzen, daß die Direction des neuen Laboratoriums mir übertragen werden solle, daß es aber unvermeidlich sei, Hr. Prof. Landolt die Mitbenutzung des neuen Laboratoriums in einem gewissen Umfang zu gestatten; Sie geben mir dabei auf, mich mit Hrn. L. thunlichst zu vereinbaren und Ihnen darauf bezügliche Vorschläge einzureichen.

Ich habe es für geeignet gehalten mich persönlich nach Bonn zu begeben, um mich mit Hr. Landolt zu benehmen, um außerdem mit Hr. Bauinspector Dieckhoff etwaige Modificationen des noch im Bau begriffenen Instituts zu besprechen.

Ich habe zunächst die Ueberzeugung gewonnen, daß der zum Unterricht der Schüler bestimmte Theil des Laboratoriums sicher nicht vor Ostern 1868 dem Gebrauch übergeben werden kann und es unmöglich sein wird, auch das Auditorium so frühzeitig zu beenden, daß daran gedacht werden dürfte, es im Lauf des kommenden Wintersemester zu benutzen. Ich habe nichtsdestoweniger die Absicht, mit Anfang October nach Bonn überzuziehen, um die innere Einrichtung des Instituts selbst zu leiten und ich glaube, daß es nur so möglich sein wird, die ganze Einrichtung des Instituts bis Ostern 1868 zu beenden und dann aber gleich mit Vorlesung und praktischem Unterricht zu beginnen.

In Betreff der Mitbenutzung habe ich mich mit Herrn L., mit dem ich schon seit lange sehr befreundet bin, leicht verständigen können und ich hoffe, daß unsere gemeinschaftlichen Vorschläge Ihre Billigung erlangen werden.

¹⁾ B. 44, 3337—3394: Hans Landolt von Richard Pribram. Vgl. S. 3347.



Abb. 68. Hans Landolt.
A. K.-Z.

Bei dieser Vereinbarung haben wir geglaubt dem Umstand Rechnung tragen zu müssen, daß verschiedene, wenngleich nur officiöse Mittheilungen Hrn. Prof. Landolt Aussicht gegeben hatten, daß ihm ein Theil des Laboratoriums, etwa der eine Flügel, also etwa $\frac{1}{3}$ des Ganzen zugetheilt werden würde. Bei den unbestreitbaren Verdiensten des Hrn. L. und bei den Erfolgen, die er seither als Dozent gehabt, bin ich der Ansicht gewesen, demselben keine auch nur scheinbar untergeordnete Stellung anbieten zu dürfen. Wir sind außerdem, beide der Ansicht gewesen, daß eine räumliche Theilung kaum ausführbar, daß aber die Mitbenutzung durchaus nicht eine Theilung voraussetzt, daß es vielmehr in jeder Beziehung zweckmäßiger sei, die vorhandenen Mittel nicht zu zersplittern, wenn beiden Dozenten das ganze Institut mit allen seinen Lokalen, Sammlungen etc. zur Benutzung stehe.

Darauf folgen in scharfer Gliederung die Abgrenzung der Arbeitsbereiche, die Verteilung der Praktikantenhonorare etc.

Bei einer derartigen Stellung der beiden Professoren wäre es geeignet die Titel beider so zu wählen, daß schon durch sie eine gewisse Gleichberechtigung ausgedrückt wird und daß es nicht etwa scheine, als befände sich Hr. Prof. Landolt in einer untergeordneten Stellung. Wenn also die Direktion und Gesamtleitung des Instituts dem Unterzeichneten anvertraut werden soll und er dadurch etwa den Titel Direktor des chemischen Instituts zu Poppelsdorf bekäme, so wäre es geeignet Hrn. Prof. Landolt den Titel Mitdirektor des ch. Inst. zuzuweisen.

Hierauf erörtert Kekulé eingehend die Aenderungen in der ursprünglich vorgesehenen Verwendung einer Reihe von Räumen des Instituts, die durch Landolts physikalisch-chemische Arbeitsrichtungen nötig werden. Zum Schluß spricht er über eine etwaige Teilung der großen Dienstwohnung.

Eine wiederholte Besichtigung und reifliche Erwägung hat nun Hrn. Dieckhoff, Neumann, Landolt und mich zu der übereinstimmenden Ansicht gebracht, daß eine derartige Trennung kaum ausführbar gewesen wäre, selbst wenn alle im ursprünglichen Plan dazu bestimmten Räume der Wohnung erhalten geblieben wären. Selbst dann würden aus einer allerdings übertrieben umfangreichen Woh-

nung doch zwei schlechte und in jeder Beziehung mangelhafte Wohnungen geworden sein.

Wenn es also in der Absicht der Regierung lag, auch dem zweiten Prof. eine Dienstwohnung zur Verfügung zu stellen, so müßte diese außerhalb des Instituts gesucht werden, oder man müßte denselben anderweitig entschädigen. Sollte der erstere dieser Pläne vorgezogen werden, so wäre wohl das neben dem neuen Institut, auf der Seite nach Bonn zu, gelegene Privathaus käuflich zu erwerben; es wäre durch seine Lage zu derartigen Zwecken ganz besonders geeignet. Der Ankauf dieses Hauses scheint zudem von anderem Gesichtspunkt aus ungemein wünschenswerth. Man würde so für immer unmöglich machen, daß die nach der Stadt Bonn zugekehrte Seite des neuen Instituts, die wohl mit Recht für die schönste Facade des Hauses gehalten wird durch Bauten, die jetzt jeden Augenblick zu befürchten stehen, verdeckt werde.

Das sparsame preußische Ministerium ging auf diesen Plan nicht ein. Einige Jahre später hatte Kekulé den Kurator B e s e l e r dafür gewonnen, dem Minister den Ankauf des großen, östlich vom chemischen Institut gelegenen B e r i n g ' s c h e n Grundstücks vorzuschlagen, es sollte 60 000 Thl. kosten und war sehr gut gelegen, um andere, z. B. das dringend nötige physikalische Institut, darauf zu erbauen. Kekulé sah voraus, daß sonst künftig durch das Grundstück eine Straße gelegt werden und dann die Rückseite der einen Häuserreihe der schönen Ostfassade des Instituts gegenüberliegen würde. Das Ministerium lehnte auch diesen Vorschlag, in dem sich der Architekt in Kekulé regte, ab, und es ist dann später so gekommen, wie er es voraussah.

L a n d o l t hatte übrigens eine kleine Dienstwohnung in dem von C l e m e n s A u g u s t, Erzbischof und Kurfürst von Köln, erbauten Poppelsdorfer Schloß, in dem damals alle naturwissenschaftlichen Institute untergebracht waren; er behielt diese Wohnung auch bis zu seiner Berufung an die im Oktober 1870 eröffnete technische Hochschule zu Aachen.

Natürlich war es Kekulé leid, daß er an dem Bauplan des Bonner chemischen Instituts nichts mehr ändern konnte. A. W. H o f m a n n hatte in der Tat die ganze Anlage so sehr dem künftigen Verwendungszwecke angepaßt, daß es schwer gewesen wäre, über die vorhandenen Räume anders zu bestimmen. Allein nachdem ich so viele chemische Unterrichtslaboratorien im Laufe der Jahre kennen gelernt habe, will es mir scheinen, daß A. W. H o f m a n n s Plan, den der begabte Universitätsarchitekt, der Königliche Baurat D i e c k h o f f, gestaltete, von keinem mir bekannten chemischen Hochschulinstitut an Zweckmäßigkeit und Schönheit der Anlage übertroffen worden ist. Dabei muß man aller-

dings berücksichtigen, daß A. W. Hofmann und Dieckhoff über ein freiliegendes, der Universität gehörendes Grundstück von großer Ausdehnung verfügen konnten, so daß das Institut, mit Ausnahme der an der Meckenheimer Allee liegenden Front, nur aus Keller- und Erdgeschoß bestand. Der Bau umkränzt in symmetrischer Form vier Lichthöfe. Jeder der drei Arbeitssäle hat daher von beiden Seiten Tageslicht, ebenso der zwischen den beiden vorderen Lichthöfen sich erhebende große Hörsaal. Sammlungsräume und der kleine Hörsaal nehmen das Erdgeschoß der Stirnseite des Instituts ein. Darüber erstreckt sich eine auch für verwöhnte Ansprüche ausreichend Platz bietende Dienstwohnung. Die Eintönigkeit der Front des Gebäudes wird behoben durch zwei an den Ecken sich erhebende Obergeschosse. So erinnert der Anblick des Instituts etwas an A. W. Hofmanns Vaterhaus in Gießen, das im Volksmund den Namen „Tintenfaß“¹⁾ führt. In der Mitte der Westseite des Instituts befindet sich das geräumige Arbeitszimmer des Direktors, an das sich das Privatlaboratorium anschließt. Vor dem Direktorzimmer, von da leicht zugänglich, breitet sich das zu dem Institut gehörige Gartengrundstück aus. Die Räume zwischen den drei Arbeitssälen dienten als Wägezimmer, Feuerzimmer, Bibliotheksräume und Abzugshallen. Bei den innigen Beziehungen A. W. Hofmanns zu England nimmt es nicht Wunder, daß eine Beschreibung des Bonner Instituts in englischer Sprache erschien. Ich entnehme die nachfolgende Stelle einem 1904 herausgegebenen Werk über das chemische Institut der Universität Bonn²⁾:

„In England erregten diese reichen Aufwendungen des preußischen Staates für den chemischen Laboratoriums-Unterricht auf den Universitäten Bonn und Berlin berechtigtes Aufsehen. Die englische Regierung wendete sich an das preußische Ministerium des Grafen von Bismarck-Schönhausen, ruhmreichsten Andenkens, mit der Bitte, man möge gestatten, daß A. W. Hofmann der englischen Regierung eine Beschreibung und die Pläne der chemischen Institute von Bonn und Berlin zugänglich machen dürfe. So erschien die einzige Schrift über diese beiden Institute der Schwesteruniversitäten in englischer Sprache unter dem Titel *„The chemical laboratories in course of erection in the universities of Bonn and of Berlin. Report addressed to*

¹⁾ B. 35, Sonderheft S. 7 (1902).

²⁾ Herausgegeben von Richard Anschütz und Robert Schulze. Bonn, Verlag von Friedrich Cohen, 1904.

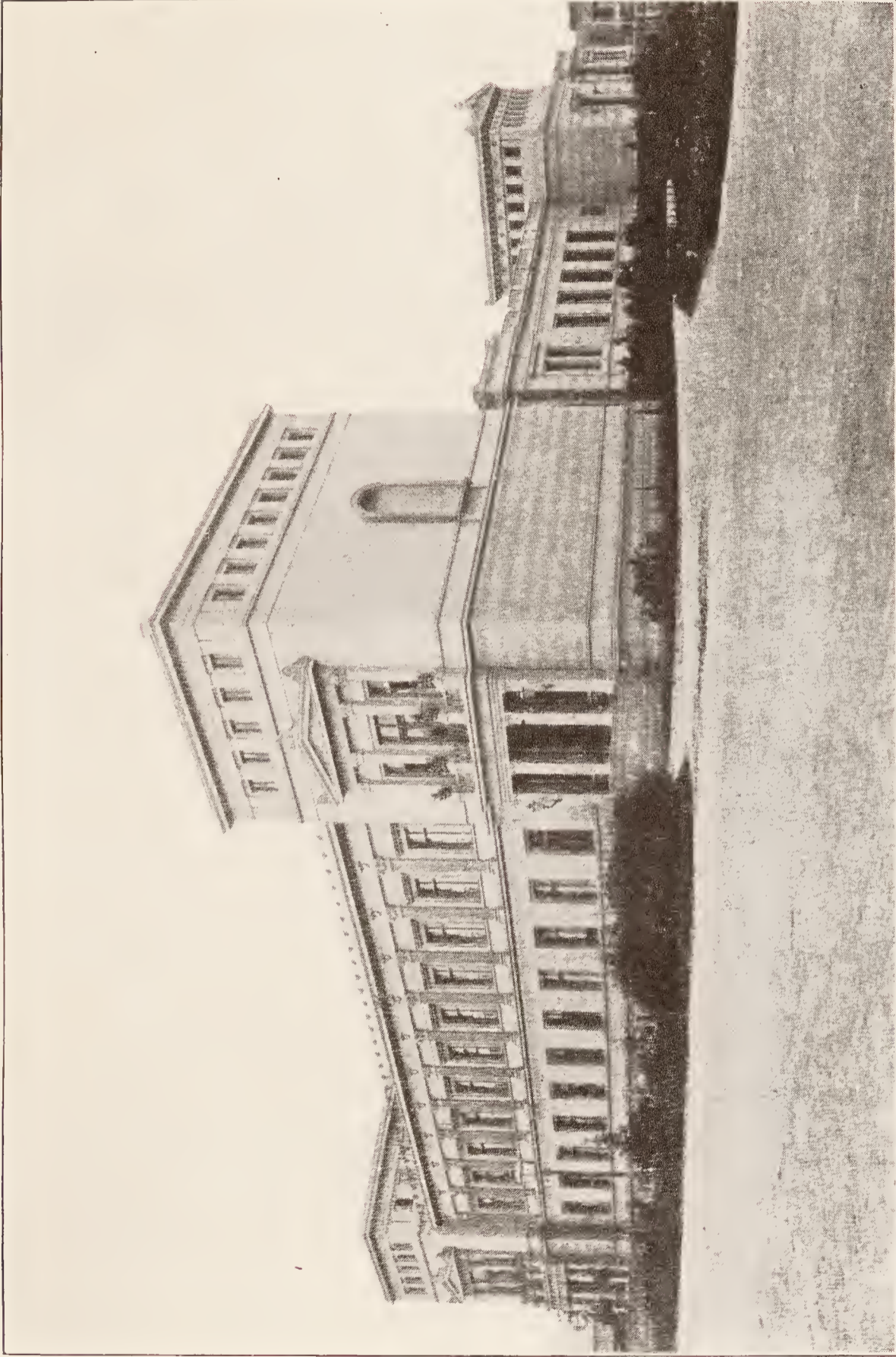


Abb. 69. Ansicht des Chemischen Instituts in Bonn um 1870.

the right honourable of lords of the committee of Her Majesty's most honourable privy, council of education, by A. W. Hofmann L. L. D., F. R. S. London 1866.“ Als Einleitung ist der Briefwechsel zwischen der englischen Regierung, dem preußischen Ministerium und A. W. Hofmann über diesen Gegenstand mitgeteilt. Die folgende Stelle ist einem Brief von Henry Cole, dem damaligen Sekretär des Departmente of Science and Art, an A. W. Hofmann entnommen: „The laboratories you describe must reflect the highest honour on the government and the nation that have caused them to be built. Such enlightened efforts in the advancement of this most important science cannot but be crowned with success“ (S. VIII).

Wie zweckmäßig der Plan A. W. Hofmanns ist, sollte sich zeigen, als es galt das chemische Institut zu erweitern.

Zunächst hatte Kekulé die Aufgabe, das Institut für den Unterricht und die wissenschaftliche Arbeit einzurichten, was ihm Landolt gern überließ. Wenn auch seit der Begründung des Instituts manches Stück der alten Einrichtung sich Aenderungen oder einen Ersatz gefallen lassen mußte, so zeigen doch auch heute noch die Sammlungsräume mit ihren nach Kekulé's Zeichnungen profilierten Schränken, sowie die Bänke und Experimentiertische, die Wandkonsolen in den alten Arbeitsälen den begabten Architekten, der in Kekulé steckte.

Die Verwaltung der Universität war damals dem Kurator und Geh. Ob.-Reg.-Rat Wilhelm Hartwig Bessler anvertraut, dem Manne, der im Jahre 1848 erst als Präsident, dann als Statthalter bis 1851 die Herzogtümer Schleswig-Holstein regierte, der in der Deutschen Nationalversammlung zum ersten Vizepräsidenten erwählt worden war. Als 1851 Oesterreich und Preußen die Niederlegung der provisorischen Regierung erzwangen, gab Bessler seinen Posten auf. Erst 1861 trat er als Kurator der Universität Bonn in den preußischen Staatsdienst. Als Gelehrter hatte er sich einen geachteten wissenschaftlichen Namen durch staatswissenschaftliche Schriften und die Uebersetzung der 12 Bände von Macaulay's, Geschichte von England, erworben. Hochangesehen bei der preußischen Regierung um seines Charakters und seiner Leistungen willen, verband er mit wohlwollender Güte ein gemessenes, gebietendes Auftreten voll ungesuchter Würde. Seinem Einfluß und seiner hingebenden Sorge für das Wohl der ihm anvertrauten Universität verdankt Bonn die mit Ende der sechziger und in den siebziger Jahren des vorigen Jahrhunderts errichteten naturwissenschaftlichen und medizinischen In-

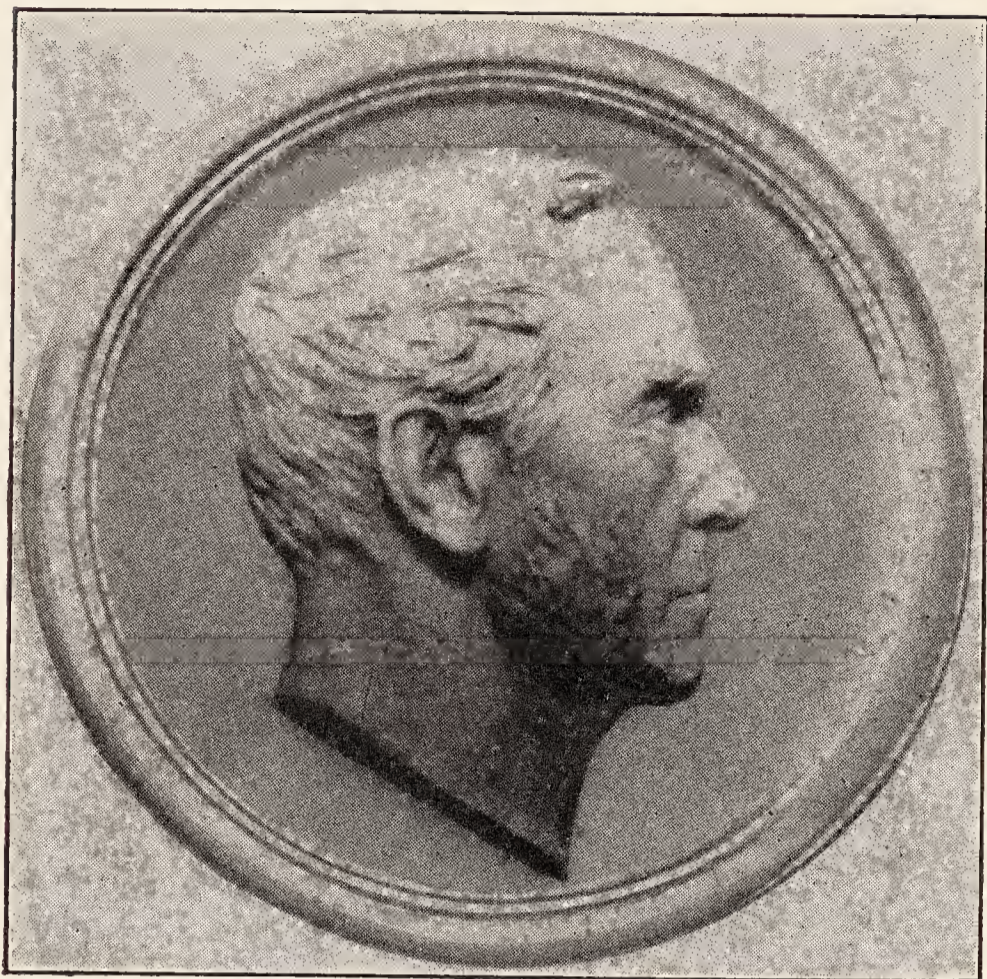


Abb. 70. Wilhelm Hartwig Beseler.

stitute. Bald verband Kekulé mit Beseler eine auf Gegenseitigkeit beruhende freundschaftliche Hochschätzung. Aus der Photographie des im Kuratorium der Universität Bonn befindlichen Reliefbildes von Beseler, die ich dem Kurator, Geh. Ob.-Reg.-Rat Prof. Dr. Johannes Norrenberg verdanke, spricht unbeugsame Willensstärke, gepaart mit verständnisvoller Güte.

Auch mit dem Universitätsrichter Wildenow, der, unterstützt von seiner temperamentvollen Gattin, in den Universitätskreisen eine gute gesellschaftliche Stellung einnahm, kam Kekulé in nähere Beziehung.

Bei dem Ausbau und der Einrichtung des chemischen Instituts gingen der damalige Universitätsarchitekt, der Königliche Baurat August Dieckhoff und der Königliche Kreisbaumeister Neumann auf alle Wünsche und Pläne Kekulé ein, der den beiden seine Entwürfe vorlegte. Es gelang den vereinten Bemühungen in der Tat, im Sommersemester 1868 das chemische Institut dem Unterricht zu eröffnen.

Eröffnung des Unterrichts Sommersemester 1868.

Von seinen Genter Assistenten war Wilhelm Körner, wie wir sahen, am tiefsten in Kekulé's Ideen eingedrungen. Privatsekretär Kekulé's, Mitarbeiter am Lehrbuch, für das er nach dem Plan des Meisters die Campherarten und Terpene verfaßt hatte, die den aromatischen Substanzen unmittelbar vorausgehenden Kapitel, würde ihn Kekulé sicher gern länger an sich gefesselt haben. Beide hatten im Sommer 1867 das im Rohbau der Vollendung entgegengehende Bonner Institut besichtigt. Aber Körner erkrankte im Spätherbst schwer an

Gelenkrheumatismus. Sein Arzt riet dringend, den Winter im Süden zuzubringen. Bei K ö r n e r s sehr bescheidenen Mitteln war er glücklich, als er, wohl durch Kekulé's Vermittlung, bei C a n n i z z a r o eine Assistentur erhielt, der damals den Lehrstuhl der Chemie an der Universität in Palermo inne hatte.

Noch näher als K ö r n e r stand C a r l G l a s e r seinem berühmten Chef. Staatlich angestellter Assistent bei Kekulé's Nachfolger Th é o d o r e S w a r t s, war er in Gent geblieben, wo ihm eine Professur an der Landwirtschaftsschule in Gembloux in Aussicht stand. Allein da Kekulé seinen treuen Mitarbeiter gern in Bonn gehabt hätte, so entschloß sich G l a s e r, seine Genter Stellung aufzugeben und die erste Unterrichtsassistentur für organische Chemie am Bonner Institut anzunehmen. Ausgerüstet mit einer arbeitsfreudigen Energie und ungewöhnlicher Organisationsgabe, half er seinem Chef das neue Institut einzurichten und den Unterricht in Gang zu bringen. Die Assistentur im analytischen Saal erhielt R e i n e r R i e t h, schon unter L a n d o l t Assistent; er habilitierte sich 1868.

Im Sommersemester 1868, am 11. Mai¹⁾, wurde das chemische Institut eröffnet. Der Laboratoriumsunterricht begann und folgende Vorlesungen fanden statt: Kekulé: Ueber Prinzipien der modernen chemischen Theorien und über unorganische Experimentalchemie; L a n d o l t: Ueber analytische Chemie und Elektrochemie; R i e t h: Ueber Toxikologie.

Hinzufügen will ich, daß auch Kekulé's Vorgänger G u s t a v B i s c h o f Vorlesungen über reine und angewandte Experimentalchemie, sowie über ausgewählte Kapitel der Chemie anzeigte; diese Vorlesungen fanden im Poppelsdorfer Schloß statt. Ferner las über mechanische Theorie der Affinität, über chemische Titriermethoden, über Pharmazie F r i e d r i c h M o h r, der im Jahre 1867 als Nachfolger des ord. Prof. der Pharmazie C a r l W i l h e l m B e r g e m a n n zum außerordentlichen Professor und Verwalter des pharmazeutischen Apparates ernannt worden war.

Der Bonner Kollegenkreis²⁾.

Das Wintersemester 1867/68, in dem Kekulé weder Vorlesungen

¹⁾ Vgl. den Aufsatz: Das chemische Institut der Universität Bonn. Zum fünfzigjährigen Gedenktage seiner Eröffnung von R(i m b a c h). Bonner Zeitung vom 13. Mai 1918.

²⁾ Vgl. Geschichte der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität von der

halten noch Laboratoriumsunterricht erteilen konnte, gab ihm Zeit, sich mit den Kollegen, in deren Kreis er eingetreten war, bekannt zu machen. Die Bonner philosophische Fakultät gliederte sich in vier Abteilungen¹⁾: Die philosophische, die philologische, die historisch-staatswissenschaftliche, die mathematisch-naturwissenschaftliche; der letzteren gehörte Kekulé an. In Berufsangelegenheiten beschlossen diese Abteilungen, wenn sie einig waren, sehr selbständig. In § 8 der Statuten heißt es:

„Wenn sich in einer besonderen Angelegenheit zwischen der zuständigen Abtheilung und den übrigen Fakultäts-Mitgliedern eine durch collegialische Besprechung und Mittheilung nicht zu hebende Meinungsverschiedenheit ergiebt, so ist die Abstimmung der Abtheilung entscheidend; und bildet den Beschluß der Fakultät.“ Diese Bestimmung war dem kollegialem Zusammenhang in der Abteilung sehr förderlich.

Die Zoologie vertrat F. H. Troschel, „durch die Schule Johannes Müllers gegangen, stand aber mit der zurückhaltenden Vorsicht und Genauigkeit des Systematikers, namentlich mit seiner Ablehnung der Darwin'schen Abstammungslehre auf der konservativen Seite der Bonner Gesellschaft;“ — die Botanik Johannes von Hansteins, der es verstand, „für seine entwicklungsgeschichtlichen Interessen und Arbeiten eine wachsende Zahl von Schülern zu gewinnen“. Beide wohnten, wie auch Landolt, im Poppelsdorfer Schloß, waren also die nächsten Nachbarn Kekulé's. Mineralogie und Geologie lehrte der Geh. Bergrat Jacob Noeggerath, ein „Vertreter von unvergleichlicher Rührigkeit, der seine Frische bis ins höchste Alter nicht nur auf dem Katheder, sondern auch auf den Versammlungen der Naturforscher und Aerzte kräftig zur Geltung brachte“. Neben ihm lehrten Mineralogie der außerordentliche Prof. Gerhard vom Rath, ein bedeutender Gelehrter, und der Privatdozent Andrae. Die Paläontologie pflegte der Privatdozent Clemens Schlüter.

Julius Plücker²⁾, der ausgezeichnete Physiker und Mathematiker, starb bereits am 22. Mai 1868; wir verdanken ihm und

Gründung bis zum Jahre 1870 von Friedrich von Bezold: Bonn 1920. A. Marcus & E. Webers Verlag. Dr. jur. Albert Ahn. Ferner Personal-Verzeichnis der Bonner Universität, Wintersemester 1867/68, Sommersemester 1868.

¹⁾ Vgl. Statuten für die philosophische Fakultät der Königlich Preußischen Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität, § 5 Seite 3. Offizieller Abdruck. Bonn 1835. Gedruckt bei Carl Georgi.

²⁾ Pogg. Hdw. III, 1050.

Hittorf die grundlegenden Arbeiten über die mehrfachen Spektren der Gase. Mit dem Plücker-Geißler'schen Rohr ließen sich diese Spektralerscheinungen sehr bequem untersuchen. Plücker's Schüler war der außerordentliche Prof. Adolph Wüllner, der aber bald wie Landolt an die technische Hochschule in Aachen berufen worden ist. Auf dem Gebiete der Optik bewegten sich auch die experimentellen Arbeiten des Privatdozenten Eduard Ketteler.

Als Nachfolger Plücker's erhielt Rudolph Clausius¹⁾ den Lehrstuhl für Physik. Kekulé hatte Clausius persönlich auf

der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt kennen gelernt und seine Berufung dringend befürwortet.

Denn in diesem Jahre hatte Clausius den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie aufgestellt. Die Kritik, der Lothar Meyer Kekulé's Abhandlung *Sur la théorie atomique et la théorie de l'atomicité* unterzogen hatte (S. 264), bewies Kekulé klar, daß er für derartige Betrachtungen die physikalischen Gesetze und Theorien nicht hinreichend beherrschte. Bald verbanden ihn mit Clausius so freundschaftliche Beziehungen, daß sich die beiden berühmten Gelehrten duzten. Allein bei einem Versuch, Clausius für seine Molekularbetrachtungen zu gewinnen, erlebte Kekulé, wie er mir erzählte, eine Enttäuschung. Freundlich aber bestimmt lehnte Clausius eine Arbeitsgemeinschaft mit Kekulé ab; das liege ihm nicht.

Eine der größten Zierden der Universität war Friedrich Wilhelm August Argelander, der als beobachtender Astronom Weltruf erlangt hatte. Die reine Mathematik lehrte der Ostpreuße Rudolf Lipschitz, ein genialer Denker und gewissenhafter Dozent.



Abb. 71. Rudolph Clausius.

¹⁾ Pogg. Hdw. III, 281.

Neben ihm wirkte als verdienstvoller Lehrer der Privatdozent Hermann Kortum.

In Fakultätssitzungen, in Gesellschaften, in denen der weltgewandte geistreiche, schlagfertige Plauderer ein willkommener Gast war, auf Ausflügen in die paradiesische Gegend und in den Sitzungen der nieder-rheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde lernte Kekulé bald seine alten und jungen Kollegen kennen.

Mit der philosophischen Fakultät war die landwirtschaftliche Akademie zu Poppelsdorf, deren Gebäude und Versuchsfelder westlich unfern vom neuen chemischen Institut lagen, eng verbunden. Nicht nur waren die studierenden Landwirte in der philosophischen Fakultät eingeschrieben, sondern eine Reihe Dozenten der Universität lehrten auch an der Akademie, Wüllner Physik, Troschel Zoologie, Andrae Gesteinslehre. Für andere Fächer bestanden an der Akademie besondere Lehrstühle: Chemie und Technologie lehrte Prof. Freitag, Agrikulturchemie Prof. Heinrich Ritthausen, Botanik Prof. Körnicke. Direktor der Akademie und Lehrer der Landwirtschaft war der Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Hartstein.

Der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät stand die medizinische Fakultät am nächsten. Mit dem Anatomen Max Schultze und dem genialen Physiologen Eduard Pflüger traf Kekulé als Mitglied der Kommission für das Tentamen physicum öfter zusammen und gewann bald in Pflüger einen treuen Freund. Von den Klinikern, dem Chirurgen Wilhelm Busch, einem Schüler von Langenbeck, dem inneren Kliniker Hugo Rühle, dem pathologischen Anatomen Eduard Rindfleisch, dem Gynäkologen Gustav Veit, schloß sich besonders der letztere an Kekulé an, ihn oft in sein gastfreies Haus ladend.

Von den jüngeren Medizinern suchten der joviale Prosektor der Anatomie Adolph Baron von la Valette St. George, der später Max Schultzes Nachfolger geworden ist, die Privatdozenten Carl Binz, der Pharmakologe, Carl Maria Finkelnburg, der Hygieniker und Psychiater, und Wilhelm Preyer, der physiologische Chemiker, Kekulés Umgang.

Mit den Vertretern der Geisteswissenschaften kam Kekulé der Natur der Sache nach seltener zusammen; er verkehrte gern bei seinem Landsmann, dem Romanisten Karl Sell und dem Strafrechtslehrer und Rechtsphilosophen, dem Schlesier Philipp Egmont Haelschner.

Im Sommersemester habilitierte sich nach reichen Wanderjahren in Italien und Griechenland Kekulé um 10 Jahre jüngerer Neffe Reinhard Kekulé in Bonn für Archäologie, der im folgenden Jahr als Konservator des Museums nach Wiesbaden ging, 1870 zum Extraordinarius und Direktor des akademischen Kunstmuseums in Bonn und 1873 zum Ordinarius ernannt, sich zu einer Größe in seinem Fach entwickelte. Näher traten sich die beiden Verwandten in Bonn nicht, wozu der Altersunterschied, die Verschiedenartigkeit der Fächer und der Temperamente beigetragen haben mögen.

Die 50jährige Jubelfeier der Universität Bonn.

Die Eröffnung des neuen chemischen Instituts fiel in den Anfang des Sommersemesters 1868, in dem sich die Universität unter dem Rektorat Heinrich Sybels auf ihr 50jähriges Jubelfest vorbereitete. Eine besondere Weihe verlieh der in den ersten Tagen des August stattfindenden Feier die Anwesenheit des preußischen Königspaares und des Kronprinzen Friedrich von Preußen, denen Kekulé mit berechtigtem Stolz das in seiner Einrichtung vollendete Institut als Muster für die chemischen Institute der anderen deutschen Hochschulen vorführen konnte. Man erzählt sich, daß der Kronprinz beim Durchwandern der prächtigen Dienstwohnung zu Kekulé geäußert habe: „Herr Professor, Sie wohnen ja wie ein kommandierender General.“ Lächelnd habe Kekulé geantwortet: „Königliche Hoheit, auch wir sind kommandierende Generäle.“

Der Mittelpunkt des Festmahls, das am 3. August im Lichthof des Poppelsdorfer Schlosses stattfand und ebenso des am Abend folgenden großen Kommerses war die echt germanische Heldengestalt des Kronprinzen. „Seinen Dank für die Bonner Studentenjahre und für den ihm verliehenen Ehrendoktor der juristischen Fakultät wußte er in schlichte Worte zu fassen, die zu Herzen gingen.“

Zu den bei der Feier kreierte Ehrendoktoren der medizinischen Fakultät gehörte Kekulé, der darin auch ein Zeichen sehen durfte, wie sehr es ihm in der kurzen Zeit gelungen war, sich die Zuneigung seiner Bonner Kollegen zu erwerben.

Das Diplom ist unter dem Rektorat Heinrich von Sybels und dem Dekanat der medizinischen Fakultät Max Schultzes in lateinischer Sprache abgefaßt. Das Elogium heißt: „qui indagacionibus gravissimis imprimis de elementorum atomicitate institutis chemiae praesertim organicae partem theoreticum felicissime amplificavit.“



Abb. 72. Heinrich Geissler.

Bonnae die IV. Mensis Augusti
MDCCCLXVIII.

Erwähnen will ich in diesem Zusammenhang, daß sich unter den von der philosophischen Fakultät mit der Ehrendoktorwürde Beliehenen der Bonner Glasbläser Heinrich Geißler¹⁾ befand, eine Auszeichnung, die wohl Kekulé und Landolt angeregt hatten. Denn die Chemiker und Physiker verdanken Geißler eine Reihe meisterhafter Apparate.

*Begründung der chemischen
Sektion der niederrheinischen
Gesellschaft für Natur- und
Heilkunde durch Kekulé.*

Sobald die Einrichtung des neuen Instituts vollendet war, setzten im Frühjahr 1868 die Experimentalarbeiten Kekulé's ein, während das Lehrbuch ruhte. Wie in Gent, so dauerte es auch in Bonn nicht lange, bis sich in- und ausländische Chemiker einfanden, um seine Vorlesungen zu hören und unter ihm zu arbeiten. In Bonn bestand damals eine chemische Gesellschaft, in die Kekulé eintrat und in ihr bald einen maßgebenden Einfluß gewann. Da der Verein keine Veröffentlichungen über seine Verhandlungen herausgab, so leitete Kekulé den Eintritt der chemischen Gesellschaft als besondere chemische Sektion in die „Niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde“ in die Wege, der in der außerordentlichen Generalversammlung vom 1. März 1896 unter Neubildung der in den Sitzungsberichten dieses Jahres abgedruckten Statuten beschlossen und vollzogen worden ist. Das Mitgliederverzeichnis der chemischen Sektion²⁾ enthält die Namen der Chemiker und Assi-

¹⁾ Nachruf von A. W. Hofmann auf Heinrich Geißler. B. 12, 147 (1879). Vgl. Pogg. Hdw. III, 503.

²⁾ Sitzungsber. d. niederrh. Ges. f. Natur- u. Heilkunde zu Bonn 1869. Max Cohen & Sohn, S. 6, 7; N. G. H. 1869, 6, 7.

stenten des chemischen Instituts der Universität und der landwirtschaftlichen Akademie, die in die chemische Sektion eintraten. Die in den Sektionssitzungen gehaltenen Vorträge fanden Aufnahme in die Sitzungsberichte, in denen in den Jahren 1869—1874 alle damals von Kekulé und seinen Schülern ausgeführten neuen Versuche zuerst veröffentlicht wurden.

Zwei Jahre vorher war die Deutsche Chemische Gesellschaft in Berlin ins Leben gerufen worden, wobei eine Reihe von Kekulé's Freunden, an der Spitze Adolf Baeyer, damals Prof. an der Gewerbeakademie in Berlin, Wichelhaus, Martius, Graebe mitwirkten. Die Anregung wird wohl von August Wilhelm Hoffmann ausgegangen sein, der, zum ersten Vorsitzenden gewählt, aufs Wesentlichste zu der raschen und glänzenden Entwicklung der Gesellschaft beitrug, die im Jahre 1868 ihre ersten Sitzungsberichte erscheinen ließ, bald die verbreitetste chemische Zeitschrift Deutschlands, in der infolge der raschen Veröffentlichung der eingehenden Abhandlungen die meisten akademischen Lehrer ihre neuen Beobachtungen mitteilten. Oft, nur wenig verändert, erschienen darin auch Kekulé's kurz vorher schon in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde veröffentlichten Abhandlungen. In der von ihm mitbegründeten Kritischen Zeitschrift für Chemie, der er auch von Gent aus seine meisten Arbeiten schickte, hat Kekulé von Bonn aus nichts mehr veröffentlicht. Durch die Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft kam schon 1872 die längere Zeit von Erlenneyer, zuletzt von Fittig und Hübner geleitete Zeitschrift für Chemie zum Erliegen, nachdem 14 Jahrgänge von 1858—1871 erschienen waren.

Wie in früheren Jahren, so veröffentlichte Kekulé ausführlichere Abhandlungen mit dem analytischen Belegmaterial, das in den vorläufigen Mitteilungen fehlte, in Liebig's Annalen, für deren durch die Berliner Berichte bedrohte Erhaltung er später seinen ganzen Einfluß einsetzte.

Eine Zeitlang besorgte Hermann Kopp die Redaktionsgeschäfte der Annalen, die dann erst 1871 auf Erlenneyer und 1879 auf Volhard übergingen. Der Briefwechsel von Kekulé mit diesen beiden ihm befreundeten Gelehrten, er duzte sich mit seinem Landsmann Volhard, enthielt, außer die Uebersendung von Abhandlungen begleitenden Mitteilungen, auch vieles Persönliche und ist mir dafür eine willkommene Quelle gewesen.

Kekulé's wissenschaftliche Tätigkeit 1869 bis zu
seiner Berufung nach München.

Wie in Gent, so hielt sich auch in Bonn Kekulé aus eigenen Mitteln einen Privatassistenten, der ihn bei seinen experimentellen Arbeiten unterstützte. Ferner zog er seinen Vorlesungsassistenten in dessen freier Zeit zu seinen neuen Versuchen hinzu. Jeder dieser Assistenten hatte einen der vier Arbeitsplätze in Kekulé's schönem nach Westen gelegenen Privatlaboratorium, in dem vor jedem der vier Fenster ein Arbeitsplatz eingerichtet war; ein Wägezimmer und ein allgemeines Operationszimmer schlossen sich links und rechts an das Privatlaboratorium an. Aus dem Wägezimmer führte ein kleiner schmaler Gang in das geräumige Direktorzimmer, in dem Kekulé seine ausgezeichnete chemische Privatbibliothek aufgestellt hatte, die nach seinem Tode die Elberfelder Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer ankauften; sie bildet den Grundstock der in Leverkusen aufgestellten Bibliothek dieser Werke, die heute noch den Namen „Kekulé-Bibliothek“ führt und eine der vollständigsten chemischen Büchereien Deutschlands ist.

Da die einzelnen Hauptarbeitsrichtungen Kekulé's im Zusammenhang später eingehend abgehandelt werden, führe ich im nachfolgenden seine Arbeiten rein chronologisch mit möglichster Kürze an.

Diese Arbeiten erschienen, wie erwähnt, nach vorhergehender Veröffentlichung in den Sitzungsberichten der niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft und einige dann in Liebigs Annalen.

Die erste Abhandlung aus dem Jahre 1869 behandelt: *Eine Verbindung des Aethylens mit Salpetersäure*¹⁾.

Kekulé wollte sehen, wie die Salpetersäure auf den einfachsten Kohlenwasserstoff wirkt, der ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar enthält, während nach ihm im Benzol drei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaare vorhanden sind.

Eine Fortsetzung seiner letzten Genter Arbeiten über die Sulfurierung des Phenols teilt die Abhandlung „*Ueber Phenolsulfosäure und Nitrophenolsulfosäure*“²⁾ mit, in der u. a. der Nachweis geführt wird, daß die durch Nitrieren der Paraphenolsulfosäure entstehende Nitrophenolsulfosäure identisch ist mit der durch Behandlung des flüchtigen Nitrophenols entstehenden Nitrophenolsulfosäure.

¹⁾ B. 2, 329 (1869); N. G. N. H. 1869, 86; Band II, 543.

²⁾ B. 2, 330 (1869); N. G. N. H. 1869, 97, 121; Band II, 549.

A. W. Hofmann hatte bei der Eröffnung seines neuen chemischen Instituts in Berlin den geladenen Kollegen und Gästen vor Besichtigung des Instituts und einer von den Herren C. A. Martius, C. Schebler und H. Wichelhaus veranstalteten *Ausstellung wissenschaftlich-interessanter chemischer Präparate, von Drogen und Producten der chemischen Industrie* „Eine Vorlesung über Vorlesungsversuche“ gehalten¹⁾. Er schloß den glänzenden Vortrag mit der Bemerkung, er „würde sich glücklich schätzen, wenn diese Vorlesung“ über Vorlesungsversuche dazu beitrüge, „einen Austausch didaktischer Erfahrungen . . . bei den Fachgenossen anzubahnen.“

Dadurch angeregt, veröffentlichte Kekulé einen „*Vorlesungsapparat für Verbrennungerscheinungen*“²⁾, mit dem sich die Umkehrung der Verbrennungerscheinungen ausführen ließ.

Die Einwände, die gegen Kekulé's Benzolformel von einer Reihe von Fachgenossen erhoben worden waren, bewogen ihn, in einer Abhandlung „*Ueber die Constitution des Benzols*“³⁾ seine Ansicht von neuem zu verteidigen und darauf hinzuweisen, daß der Versuch entscheiden müsse, „welche der Benzolformeln die richtige ist“.

In der darauffolgenden Mitteilung „*Condensationsproducte des Aldehyds; Crotonaldehyd*“⁴⁾ gibt Kekulé an, daß er hoffe, durch Synthese die Art der Bindung der Kohlenstoffatome im Benzol feststellen zu können. Er kondensiert den Acetaldehyd zu Crotonaldehyd, den er beabsichtigt durch Kondensation mit einem weiteren Molekül Aldehyd in einen, zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaaire enthaltenden Aldehyd überzuführen, der bei Abspaltung von Wasser unter Ringschluß Benzol geben könnte.

Während Kekulé es im allgemeinen den Assistenten, vor allem den Assistenten im organischen Saal überließ, mit den vorgeschrittenen Praktikanten zu arbeiten, ließ er doch auch begabte Ausländer an seinen Versuchen teilnehmen.

*Ueber die Aethylbenzoësäure*⁵⁾ arbeitete Kekulé in Gemeinschaft mit dem jungen Thomas Edward Thorpe⁶⁾, der später zuletzt als

¹⁾ B. 2, 221—268 (1869). ²⁾ B. 2, 418 (1869); N. G. N. H. 1869, 166; Band II, 558.

³⁾ B. 2, 362—365 (1869); N. G. N. H. 1869, 132; Band II, 614.

⁴⁾ B. 2, 365—368 (1869); N. G. N. H. 1869, 135; Band II, 618.

⁵⁾ N. G. N. H. 1869, 165, 197. B. 2, 421 (1869); Journ. of Chem. Soc. 7, 366 (1869); Band II, 359, 541. Sir Edward Thorpe von P. Phillips Bedson: Journ. of Chem. Soc. 1926, S. 1031—1050.

⁶⁾ Pogg. Hdw. III, 1345; IV, 1499; V, 1255.

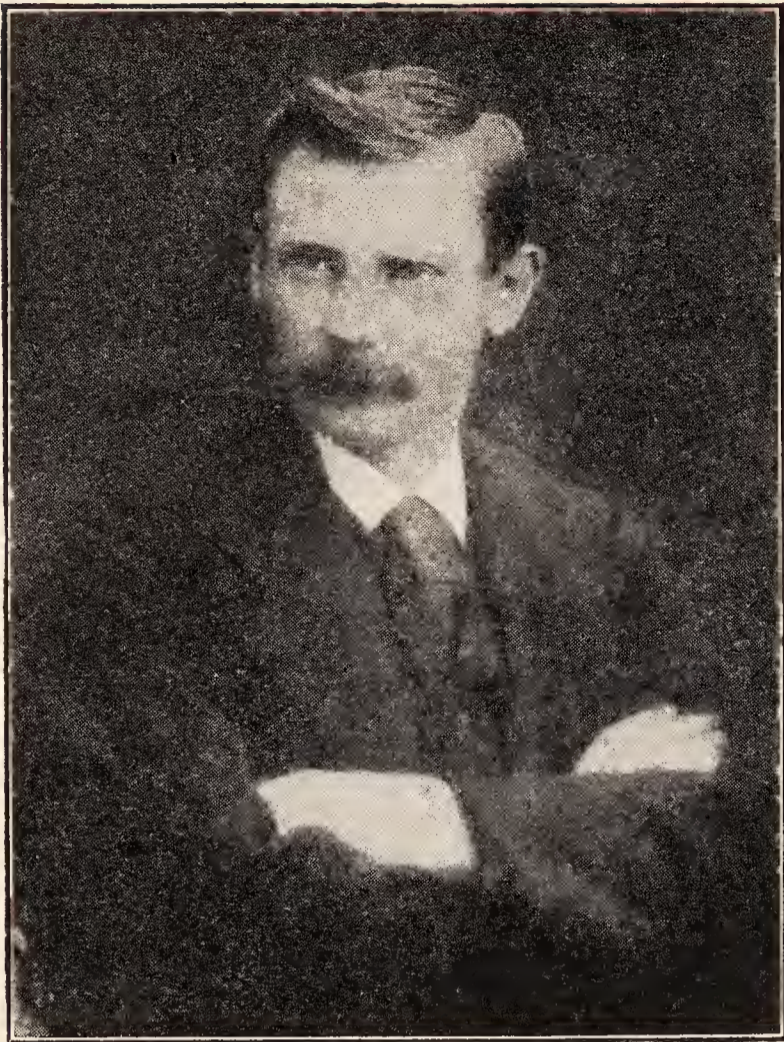


Abb. 73. Sir Edward Thorpe. 1869.

Das Bild des jungen Thomas Edward Thorpe verdanke ich meinem Kollegen Herrn Professor Jokelyne Thorpe.

Professor der Chemie am College of Science and Technology in London Bedeutendes leistete. Sie bewiesen, daß die nach Kekulés Methode aus Bromäthylbenzol mit Natrium und Kohlensäure bereitete Aethylbenzoësäure identisch ist mit der Säure, die Fittig aus Diäthylbenzol, dem Produkt von Natrium und Bromäthyl auf Bromäthylbenzol, durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten hatte.

Aus Kekulés Bericht über die in den Sitzungen der chemischen Sektion auf der Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte in Innsbruck gehaltenen Vorträge.

An der vom 19. bis 24. September 1869 in Innsbruck statt-

findenden Naturforscher-Versammlung nahm Kekulé teil. Sein humorvoller, der Deutschen Chemischen Gesellschaft erstatteter Bericht ¹⁾ über die in der chemischen Sektion gehaltenen Vorträge beweist, wie wohl er sich damals fühlte. Besonderes Wohlgefallen soll er an einer jungen Wienerin, einer Verwandten von Ludwig Barth von Barthenau ²⁾, damals Professor der Chemie in Innsbruck, gefunden haben. Kekulé hat wohl das Amt eines Berichterstatters übernommen, um sich vor einem größeren Kreis von Fachgenossen über einige theoretische Fragen auszusprechen, die mit seinen Experimental-Untersuchungen zusammenhängen und auf die ich deshalb hier eingehen will.

Bemerken will ich, daß in der ersten Sitzung der chemischen Sektion Johannes Wislicenus über die verschiedenen Modifikationen der Milchsäure sprach. „Der Vortragende machte darauf aufmerksam, daß

¹⁾ B. 2, 548—551; 607—613; 650—657; Band II, 849—858.

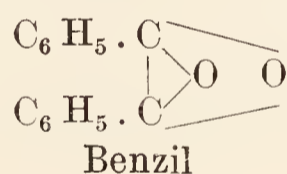
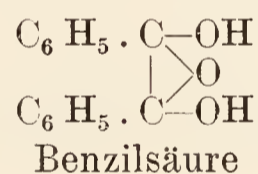
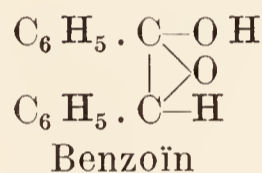
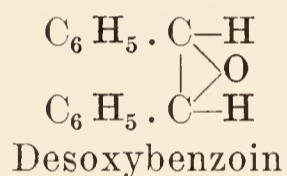
²⁾ Pogg. Hdw. III, 74.

die Existenz dieser Oxypropionsäuren“ — von denen eine optisch aktiv ist — „die Unzulänglichkeit der gewöhnlich gebrauchten Strukturformeln nachweise, also auch der Anschauungen, die wir durch diese Formeln auszudrücken gewohnt sind. Derlei feinere Isomerien würden sich wohl durch räumliche Vorstellungen über die Gruppierung der Atome, also durch Modellformeln deuten lassen.“

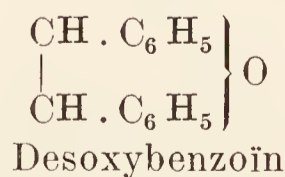
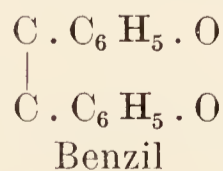
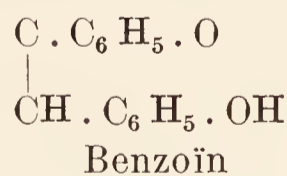
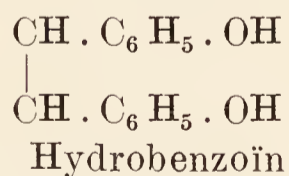
Die Stereochemie war im Anmarsch.

K e k u l é s Ansichten über die Konstitution von Desoxybenzoïn, Benzoïn, Benzilsäure und Benzil.

In der dritten Sektionssitzung sprach *L i m p r i c h t* von den Ergebnissen seiner mit einigen Schülern unternommenen Arbeiten über Körper der Toluylengruppe, zwei Modifikationen des Toluylenalkohols, Benzoïn, Benzil, Benzilsäure, Oxylepiden, Thionessal, Tolallylsulfur und Lepiden. In einer Anmerkung zu seinem Bericht teilt *Kekulé* „nach einem alten Notizblatt“ Strukturformeln für einige von Dibenzyl, Stilben und Tolan ableitbaren Halogen- und Sauerstoffabkömmlinge mit, von denen ich folgende hierher setze:



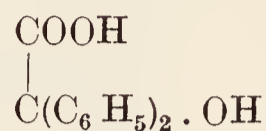
Außer Betracht läßt dabei *Kekulé* eine Arbeit von *Grimaux* „*Ueber die Stilbenreihe*¹⁾, über die *A. Oppenheim* berichtete und in der *Grimaux* auf seine bereits am 3. Mai 1867 der Chemischen Gesellschaft zu Paris²⁾ mitgeteilten Formeln hinweist:



¹⁾ B. 2, 280 (1869).

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 7, 369 und 378 (1867).

Für Benzilsäure müsse das Phenyl eine andere Anordnung haben, sonst könne sie nicht COHO, die charakteristische Säuregruppe, enthalten. A. O p p e n h e i m gibt daher in einer Anmerkung die Formel



für Benzilsäure, sie als Diphenylglycolsäure auffassend, was sich später als richtig erwies. Kekulé selbst hat mit diesen Substanzen nicht gearbeitet und seine damaligen Betrachtungen trafen nicht zu.

K e k u l é ü b e r C z u m p e l i k s O x y c u m i n s ä u r e .

Ferner teilte Kekulé mit, daß im Bonner Laboratorium Dr. C z u m p e l i k aus dem Cuminsäurechlorid das Chlorcuminsäurechlorid, daraus die Chlor- und aus dieser eine Oxycuminsäure



dargestellt habe.

K e k u l é s A n s i c h t ü b e r d e n W e r t d e r K a l i s c h m e l z e n f ü r K o n s t i t u t i o n s b e t r a c h t u n g e n .

In der vierten Sektionssitzung sprach B a r t h über die Bildung der Oxybenzoësäure aus Toluolsulfosäure durch Verschmelzen mit Kalihydrat. Kekulé mahnte zur Vorsicht bei Schlüssen auf die Natur von Substanzen, die durch Schmelzen mit Kalihydrat erhalten worden sind.

K e k u l é s A n s i c h t e n ü b e r d i e K o n s t i t u t i o n d e r S a l z e u n d ü b e r I s o m o r p h i s m u s .

Am Schlusse der Sitzung entwickelt Kekulé seine Ansichten über die Konstitution der Salze, wobei er sich von neuem zur Annahme der konstanten Wertigkeit der Elemente bekennt. Er empfiehlt die Salze auch von der Seite der Metalle aus zu beleuchten, statt ausschließlich von seiten der Säure. Als Orthosalze würde man dann diejenigen aufzufassen haben, bei denen die Anzahl der Säuremoleküle ebenso groß ist wie die Wertigkeit des Metalls. Er wirft dann die Frage auf, ob bei mehrbasischen Säuren sich die verschiedenen Wasserstoffatome an benachbarten Orten befinden, so daß sie ein- und demselben Atom eines mehrwertigen Metalls zugänglich sind. „Diese Frage sei von fundamentaler Bedeu-

tung.“ Es sei zu vermuten, daß in zweibasischen Säuren die Wasserstoffatome polar gestellt seien, „für dreibasische Säuren sei kaum eine andere als trianguläre Stellung denkbar, wenn auch nicht nothwendig ein gleichseitiges Dreieck; bei vierbasischen Säuren erscheine eine tetraedrische Stellung am wahrscheinlichsten, aber auch hier nicht nothwendig ein reguläres Tetraeder.“ Daraus folgert er, daß z. B. die vier Wasserstoffatome nie in demselben Molekül durch ein Metallatom ersetzt werden.

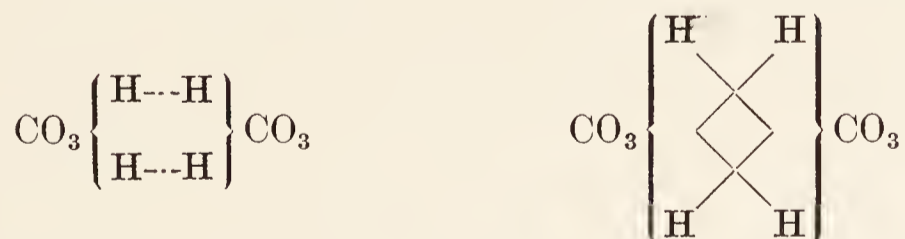
Bei Beurteilung der Konstitution der Salze seien vielleicht auch die spezifischen Verwandtschaften der Metalle zu berücksichtigen. Wenn die Schwefelsäure, wie man „mit ziemlicher Sicherheit“ annehmen könne, die unsymmetrische Konstitution



habe, so ziehe das Magnesium z. B. vielleicht vor, den am sauerstoffreichsten Teil des Moleküls stehenden Wasserstoff zu ersetzen, und führe dann eher einen Wasserrest in die Verbindung ein, „als daß es sich an die schwefelhaltige Seite des Säuremoleküls binde.“

Dann sprach er über den Isomorphismus im allgemeinen und besonders den Isomorphismus einiger Ferrosalze mit Magnesium- und Calciumsalzen. Unter der Annahme der Vierwertigkeit für Eisen, sei in den Ferrosalzen mit größter Wahrscheinlichkeit „die aus zwei durch doppelte Bindung vereinigten Atomen bestehende Gruppe Fe_2^{IV} anzunehmen“. Ferrocyanat ist dann $(\text{CO}_3)_2^{\text{IV}} \text{Fe}_2$ und die Formel für Calcium- und für Magnesiumcarbonat wären zu verdoppeln: $(\text{CO}_3)_2^{\text{II}} \text{Ca}_2$ und $(\text{CO}_3)_2^{\text{II}} \text{Mg}_2$. Für die Anhänger der wechselnden Wertigkeit falle die Schwierigkeit weg, sie falle auch weg, wenn man sich die Sache räumlich vorstelle, bei Annahme der konstanten Vierwertigkeit des Eisens.

Kekulé leitet demgemäß diese Carbonate von den Formeln:



ab. „Für die Form des Moleküls und folglich für die Krystallform der Salze scheine es ganz gleichgültig, ob zwischen den zwei Metallatomen im Inneren des Moleküls noch ein weiterer Zusammenhang stattfindet oder nicht.“

Er verbreitete sich dann weiter über eine Vorstellung der möglichen Form der Moleküle und sagte: „In den Atomsystemen, die wir Molecüle nennen, müssen die Atome in fortwährender Bewegung angenommen werden, aber diese Bewegung muß nothwendig derart sein, daß die Atome ihre relativen Stellungen nicht wesentlich ändern, daß sie also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Man kann also von einer Form der Molecüle sprechen, wenn man darunter den Raum versteht, der alle Atome einschließt, den also alle Atome des Systems während ihrer Bewegung durchfliegen.“

Diese Betrachtungen spinnt Kekulé weiter aus und versucht sie durch „ein etwas rohes Bild“ klarzumachen. „Man denke sich Molecüle, deren Form sich der Birnform nähert; in gewissen Bedingungen können sie sich so ordnen, daß die Kopfenden die Krystallform veranlassen, in anderen vielleicht so, daß die Krystallform durch die Stilenden bedingt wird. Wenn die Molecüle verschiedener Substanzen Birnform zeigen, und zwar so, daß die Kopfenden stark verschieden, die Stilenden wesentlich gleich sind, so wird Isomorphismus stattfinden können, wenn die gleichgestalteten Enden die Krystallform bedingen, und die Verschiedenheit in der sonstigen Form der Molecüle wird ohne Einfluß sein usw.“

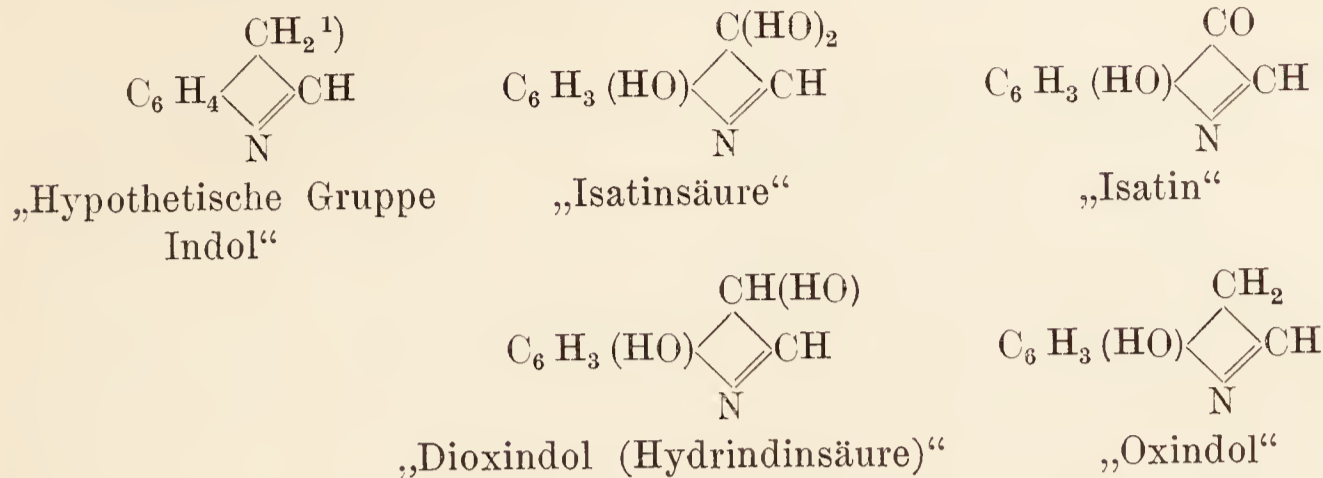
Wie Kekulé in den Betrachtungen, die er an die Abhandlung von Stas „Ueber die Gesetze der chemischen Proportionen“ anknüpfte, durch ein Bild seinen Fachgenossen seine Ansicht über die Möglichkeit verschieden großer Atome ein- und desselben Elementes klarzumachen versuchte, in dem er sie mit Eiern ein und derselben Vogelart, oder Körnern ein und derselben Getreideart verglich¹⁾, so hier seine Ansicht über die Form der Moleküle durch Vergleich mit Birnen. Es ist das Ringen Kekulés nach anschaulichen Vorstellungen, das seine theoretischen Betrachtungen durchsetzt.

In dem auf die Innsbrucker Versammlung folgenden Wintersemester sprach Kekulé am 11. Dezember in der Niederrheinischen Gesellschaft „*Ueber die muthmaßliche Constitution einiger Körper der Indiggruppe*“²⁾.

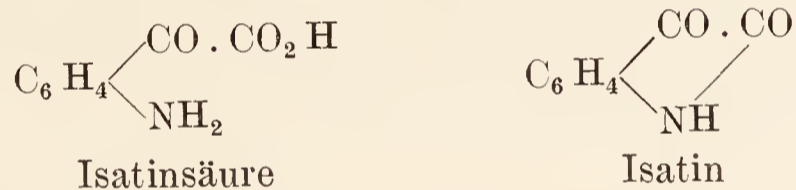
Es handelte sich um Isatin und die von Baeyer und Knop im Verlauf ihrer „*Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus*“³⁾ aufgefundenen Produkte der schrittweisen Reduktion des Isatins, das Dioxindol und das Oxindol, die sie als Abkömmlinge der von ihnen Indol be-

¹⁾ Vgl. Band II, 392. ²⁾ N. G. N. H. 1869, 211. ³⁾ A. 140, 1—38 (1866).

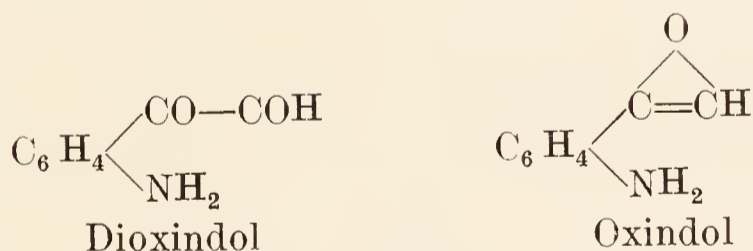
nannten Gruppe C_8H_7N auffaßten. Sie stellten für diese Substanz und das hypothetische Indol folgende Formeln auf:



Kekulé erkannte den schwachen Punkt dieser Formeln. Er weist darauf hin, daß aus Isatin leicht Anilin, Anthranilsäure und Salicylsäure erhalten werden können, folglich seien sie Biderivate des Benzols. Denke man sich in der α -Toluylsäure oder Phenyllessigsäure die beiden der Seitenkette zugehörigen Wasserstoffatome durch Sauerstoff ersetzt, so habe man eine Säure von der Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO_2H$. Ein Amidoderivat dieser Säure habe die Formel der Isatinsäure. „Das Isatin wäre demnach dem Carbostyryl, dem Hydrocarbostyryl usw. analog.“



„Das Dioxindol sei wohl als eine aldehydartige Verbindung aufzufassen, während im Oxindol wohl schon eine dichtere Bindung der Kohlenstoffatome anzunehmen sei:

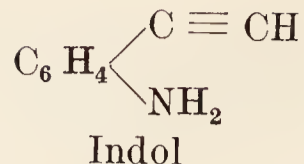


„Das Indol erscheine demnach als Amidoderivat des von Dr. Glaser entdeckten Acetylenbenzols (Phenyl-acetylen)²⁾, und zwar als Meta-amidoacetylenbenzol³⁾).

¹⁾ A. 140, 8 sind in den 5 Formeln N und C irrtümlich einfach statt doppelt gebunden.

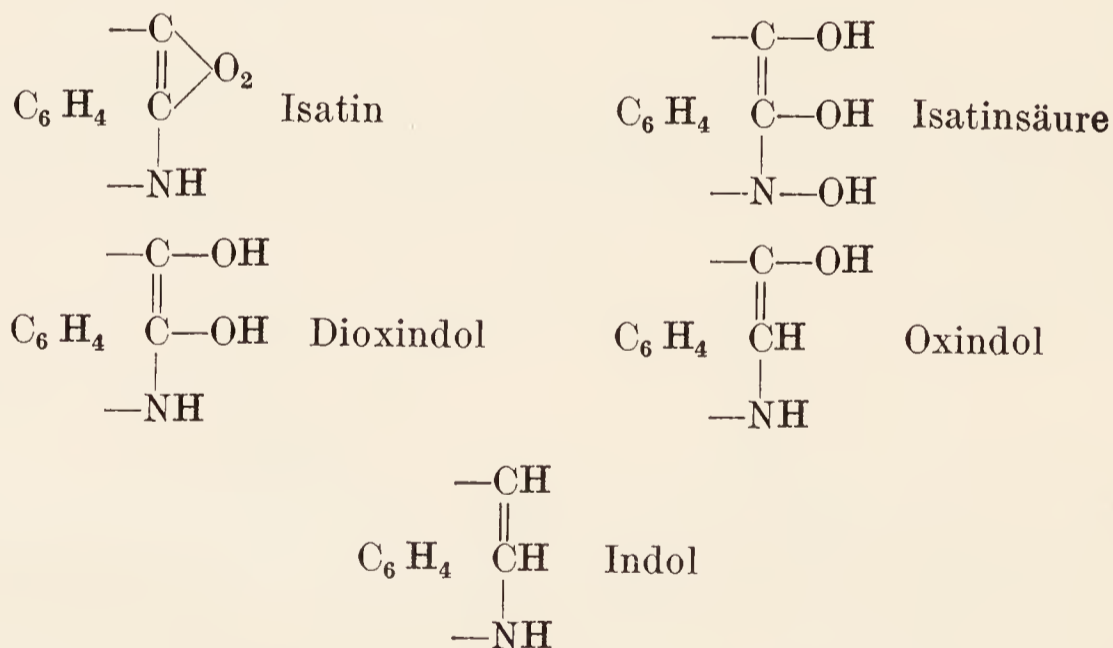
²⁾ N. G. N. H. 1869, 160; B. 2, 423 (1869); Z. f. Ch. N. F. 5, 97, 111 (1869); vgl. Kolbe ibid. 166.

³⁾ Die 1,2-Disubstitutionsprodukte, die sich auf das Brenzcatechin zurück-



„Er habe schon vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Dr. Glaser versucht, das Indol in Acetylnylbenzol umzuwandeln, und aus Isatinsäure die aromatische Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ (oder auch ihr Oxyderivat) darzustellen. Derartige Versuche seien bis jetzt erfolglos geblieben. Jetzt habe er die Frage von ganz anderer Seite her in Angriff genommen. Er habe aus Toluol größere Mengen von α -Toluylsäure dargestellt; aus dieser solle zunächst Brom- α -Toluylsäure, dann Nitro-brom- α -Toluylsäure dargestellt werden. Durch Reduction dieser letzteren werde man voraussichtlich Meta-amido- α -Toluylsäure und vielleicht gleichzeitig eine dem Carbostyryl entsprechende Verbindung erhalten. Gelingen es dann in dem einen oder dem anderen dieser Producte den Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff zu ersetzen, so müßte, wenn die Hypothese richtig ist, Isatinsäure oder Isatin erhalten werden.“

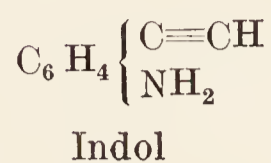
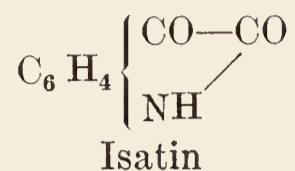
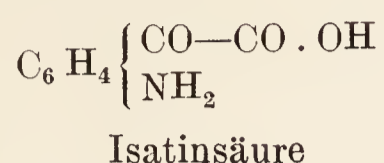
Kurz darauf, in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft vom 13. Dezember, teilten Baeyer und Emmerling mit, daß ihnen die *Synthese des Indols*¹⁾ gelungen sei, und zwar aus Nitrozimtsäure durch Verschmelzen mit Kali unter Zusatz von Eisenfeilspänen. Daraufhin stellen sie nunmehr folgende Formeln auf:



Unter Hinweis auf die in der Niederrheinischen Gesellschaft am 11. Dezember mitgeteilte Hypothese, die Baeyer und Emmerling nicht führen ließen, hatte Körner „Meta“-Disubstitutionsprodukte genannt, eine Bezeichnung, die damals auch Kekulé gebilligt hatte.

¹⁾ B. 2, 679 (1869).

kannten, veröffentlicht Kekulé in den Berichten eine Abhandlung „*Ueber die Constitution des Isatins, der Isatinsäure und des Indols*“¹⁾, in der er seine Formeln für



begründet und auch an seiner Formel für Indol festhält; denn B a e y e r s neue Versuche enthielten Nichts, was mit diesen Hypothesen in Widerspruch stände. „Die Bildung des Indols aus Nitrozimtsäure scheint mir sogar mit meiner Indolformel leichter zu deuten, als mit der von B a e y e r vorgeschlagenen.“

G l a s e r, der sich am 30. April 1869 an der philosophischen Fakultät der Universität Bonn auf Grund seiner ausgezeichneten Arbeiten über die Derivate der Zimtsäure habilitiert hatte, verließ bereits Ende des Sommersemesters das Bonner chemische Institut, um in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein überzugehen, zu deren Aufblühen er dann im Verein mit C a r o und B r u n c k im letzten Drittel des vorigen Jahrhunderts so Vieles beitrug²⁾.

Dadurch verlor Kekulé seinen vortrefflichen Mitarbeiter, behielt aber seinen Plan, von der Ortho-nitrophenylessigsäure aus das Isatin darzustellen, im Auge und veranlaßte mehrere Jahre später seine Schüler C a r l W a c h e n d o r f f³⁾ und P h i l l i p P e t e r B e d s o n⁴⁾ — später Professor der Chemie am Durham College in Newcastle-on-Tyne — diese Säure zu bereiten, ohne daß ihnen dies gelang. Die Aufgabe löste B a e y e r⁵⁾ und zeigte, daß die aus der Ortho-nitrophenylessigsäure entstehende Ortho-amidophenylessigsäure, wie dies Kekulé vorausgesehen hatte, leicht unter Abspaltung von Wasser in eine dem Carbo-styryl und dem Hydrocarbostyryl entsprechende Verbindung übergeht, die nichts anderes als Oxindol ist.

Noch fehlte die Synthese des Isatins, die auf einem anderen als dem von Kekulé vorgeschlagenen Weg erreicht worden ist. Ludwig C l a i s e n⁶⁾ hatte 1877 im Bonner chemischen Institut das Benzoyl-

1) B. 2, 748 (1869).

2) Z. angew. Ch. 40, 273 ff. (1927): „Zu Carl Glasers 85. Geburtstag von R. Anschütz, Darmstadt und C. Müller, Karlsruhe.“

3) A. 185, 261 (1876).

4) B. 10, 530, 1657 (1877).

5) B. 11, 582 (1878).

6) B. 10, 429 (1877).

cyanid in Phenylglyoxalsäure oder Benzoyl-ameisensäure $C_6H \cdot CO_5 \cdot COOH$ umwandeln gelehrt und darauf hingewiesen, daß man aus dem Orthonitrobenzoylcyanid zu jener orthoamidierten Phenylglyoxalsäure gelangen müsse, als deren inneres Amid Kekulé bekanntlich das Isatin auffaßte. Im Verein mit Shadwell¹⁾ führte Claisen 1879 diese Versuche aus; sie stellten Orthonitro-phenylglyoxalsäure dar und zeigten, daß sie durch Reduktion in Ortho-amidophenylglyoxalsäure, identisch mit Isatinsäure, und durch innere Amidbildung dieser Amidosäure in Isatin übergeht. Damit war die Richtigkeit der Kekulé'schen Formeln für Isatinsäure aus Isatin einwandfrei bewiesen, die W. Suida²⁾ auf folgendem Weg experimentell begründet hatte: Er acetylierte Isatin, spaltete es zu Acetyl-isatinsäure auf und reduzierte diese zu Acetyl-mandelsäure.

Dagegen war Kekulé's Auffassung des Indols als Orthoamid-phenylacetylen nicht zutreffend gewesen, sondern Baeyers zweite Indolformel richtig.

Die chemische Sektion der Niederrheinischen Gesellschaft im Jahre 1869.

Wie schon früher erwähnt, trug Kekulé seine in dem vorhergehenden Abschnitt aufgeführten Experimental-Untersuchungen zuerst in der auf seine Anregung in der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde, neben der physikalischen und medizinischen eingerichteten chemischen Sektion vor. In den meist unter Kekulé's Vorsitz abgehaltenen Sitzungen pulsierte damals ein reges wissenschaftliches Leben. Außer Kekulé, Landolt und den Assistenten am chemischen Institut Glaser und Zincke beteiligten sich eine Reihe anderer Gelehrter an den Sitzungen. Prof. Heinrich Ritthausen³⁾, Agrikulturchemiker an der landwirtschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf, berichtete über seine Arbeiten, die Aufspaltung von Pflanzenprotein mit Schwefelsäure zu Aminsäuren, die Asparaginsäure und die Glutaminsäure. Dr. Anton Bettendorff⁴⁾, früher Assistent bei Landolt, hatte sich in seinem schönen Haus ein gut ausgestattetes Privatlaboratorium eingerichtet, er fand damals im Zinnchlorür das feine Reagenz auf Arsen, das von da an seinen Namen trug. Wilhelm Dittmar⁵⁾,

1) B. 12, 350 (1879).

2) B. 11, 584 (1878).

3) N. G. N. H. 1869, 67, 203. Pogg. Hdw. II, 655; III, 1125.

4) N. G. N. H. 1869, 124. Pogg. Hdw. III, 123.

5) N. G. N. H. 1869, 121. Pogg. Hdw. III, 365.

Assistent am Laboratorium der Universität Edinburg und später am chemischen Laboratorium der landwirtschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf, untersuchte das Verhalten der Schwefelsäure beim Kochen unter vermindertem Druck. Um das Stoßen der Schwefelsäure beim Kochen unter vermindertem Druck zu vermeiden, ließ er durch ein an dem Boden der Retorte angelötetes Kapillarrohr trockene Luft in die Schwefelsäure einströmen, damit einen wesentlichen Fortschritt bei der Ausführung von Destillationen unter vermindertem Druck erzielend.



Abb. 74. Anton Bettendorff.

Der geistreiche Friedrich Mohr¹⁾, außerordentlicher Professor der Pharmazie, der Freund von Justus Liebig, dem wir unter anderem das „*Lehrbuch der chemischen analytischen Titrimethoden*“ verdanken, stand der Valenztheorie völlig abgeneigt gegenüber. Er hatte 1867 sein Buch veröffentlicht „*Mechanische Theorie der chemischen Affinität und die neuere Chemie*“ und beteiligte sich seinem streitbaren Temperament zufolge gern in absprechender Weise an der Erörterung der von Kekulé gehaltenen Vorträge. Dazu war Mohr, wie Gustav Bischof, der um die Geologie hochverdiente Amtsvorgänger Kekulés, Neptunist und lag mit den Plutonisten, den Bonner Mineralogen Nöggerath, von Dechen, vom Rath, von Lassaulx und Schlüter im Streit.

Neben Mohr vertrat Clamor Marquart²⁾ die Pharmazie, er hatte 1839 eine pharmazeutische Lehranstalt eingerichtet und 1846 eine Fabrik zur Herstellung chemischer Präparate gegründet, die bequeme Bezugsquelle für die Bonner chemischen Laboratorien; er war wie der

¹⁾ N. G. N. H. 1869, 138. Pogg. Hdw. II, 171; III, 927.

²⁾ N. G. N. H. 1869, 97. Pogg. Hdw. III, 874.



Abb. 75. Friedrich Mohr.

erfindungsreiche Bonner Glasbläser Heinrich Geissler¹⁾ Mitglied der chemischen Sektion.

Der physikalischen Sektion der Niederrheinischen Gesellschaft gehörten u. a. Dr. Emil Budde²⁾, Privatdozent Dr. Hermann Herwig³⁾ und Prof. Dr. Adolph Wüllner⁴⁾ an, die die Ergebnisse ihrer Forschungen öfter in den Sitzungen der chemischen Sektion mitteilten.

An den Sitzungen der chemischen Sektion beteiligten sich auch die Mediziner Prof. Carl Binz⁵⁾ und Privatdozent Carl Finkelnburg, ferner die Schüler des genialen Bonner Physiologen Eduard Pflüger, die Mediziner Prof. William

Preyer⁶⁾ und E. Kemmerich. Unter Pflügers Leitung untersuchte Kemmerich⁷⁾ die *physiologische Wirkung der Fleischbrühe, der Fleischextracte und der Kalisalze des Fleisches*. Er zeigte, daß die erregenden Wirkungen der Fleischbrühe durch die darin enthaltenen Kalisalze hervorgerufen werden, daß der Fleischextrakt keinen eigentlichen Nährwert besitzt. Erwähnen will ich in diesem Zusammenhang, daß es Pflüger war, der Kemmerich den Rat gab, das bei der Bereitung des Fleischextraktes verbleibende Nebenprodukt, das Fleischmehl, durch Zusatz der dem Fleisch bei der Extraktion entzogenen anorganischen Salze in ein wertvolles Viehfutter zu verwandeln. Dieses Verfahren ist zuerst in Kemmerichs Fleischextraktfabriken in Argentinien angewendet worden.

1) Pogg. Hdw. III, 503.

2) Pogg. Hdw. III, 211. — N. G. N. H. 1869, 30, 92, 144, 200, 211.

3) Pogg. Hdw. III, 624. — N. G. N. H. 1869, 79, 172.

4) Pogg. Hdw. III, 1469. — N. G. N. H. 1869, 27, 84, 142.

5) Pogg. Hdw. III, 132. — N. G. N. H. 1869, 70, 103, 115, 126.

6) Pogg. Hdw. III, 1069.

7) N. G. N. H. 1869, 27.

Uebrigens zählte damals die Niederrheinische Gesellschaft für Natur- und Heilkunde auch viele auswärtige Mitglieder, darunter hervorragende Gelehrte. In naher Beziehung zu ihr steht „Der naturhistorische Verein der preussischen Rheinlande und Westfalens“, der in Bonn seinen Sitz hat, eine eigene Zeitschrift herausgibt, und dem Kekulé, wie viele Mitglieder der Niederrheinischen Gesellschaft, ebenfalls angehörte.

Personalveränderungen am Bonner chemischen Institut 1869.

Hans Landolt, seither Mitdirektor des Instituts, folgte einem ehrenvollen Ruf an die am 10. Okt. 1870 in Aachen eröffnete „Technische Hochschule für Rheinland und Westfalen“, wo er ein stattliches chemisches Institut erbaute. Damit lag die Leitung des Bonner chemischen Instituts ausschließlich in Kekulé's Händen. Es kam in erster Linie darauf an, einen in der Analyse erfahrenen Chemiker zu gewinnen. Kekulé ließ daher zur Leitung des Unterrichts in den beiden analytischen Sälen den in allen Methoden der Analyse bewanderten außerordentlichen Prof. Dr. Theophil Engelbach berufen. Ursprünglich Apotheker, als solcher auch in Paris ausgebildet, beherrschte Engelbach — ein Landsmann Kekulé's, er war in Mainz am 23. September 1823 geboren, also 6 Jahre älter als Kekulé, — das Gebiet der allgemeinen, anorganischen, analytischen und technischen Chemie, denn er hatte 8 Jahre lang diese Gebiete für Liebigs *Jahresbericht der Chemie* bearbeitet. In Bonn setzte Engelbach seine ungewöhnliche Arbeitskraft mit vorbildlicher Pflichttreue für die Ausbildung der Chemiker in der Analyse ein; seine schulmeisterliche Pedanterie fand keineswegs den allgemeinen Beifall



Abb. 76. Theophil Engelbach.

(Das Original befindet sich im Liebig-Museum in Giessen. Herr Geheimrat Prof. Dr. Sommer hatte die Güte, es für mich photographieren zu lassen.)

der Praktikanten. Von seiner Geduld geben in der Sammlung des chemischen Instituts aufbewahrte, auf Kartons aufgeheftete, mit Phosphorsalz- und mit Boraxperlen gefüllte Glasröhrchen einen Begriff, an denen man die Färbung der so erkennbaren Metalle in verschiedenen Stadien der Konzentration sehen kann.

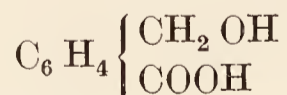
Ebenfalls im Sommersemester kam Dr. Theodor Zincke, ein Schüler von Wöhler und von Rudolph Fittig in Göttingen, als Vorlesungsassistent zu Kekulé. Wie Engelbach, war auch Zincke aus dem Apothekerstand zur Chemie übergegangen, und Kekulé zog ihn zu seinen wissenschaftlichen Arbeiten heran. Nach Glasers damals erfolgtem Uebergang in die Badische Anilin- und Soda-Fabrik bildete sich, wie früher zwischen ihm und Kekulé, jetzt zwischen Zincke und seinem Chef bald ein freundschaftliches Verhältnis heraus.

Kekulé's wissenschaftliche Tätigkeit 1870.

Wir sahen schon, daß unter den Mitgliedern der chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft sich Wilhelm Dittmar befand, ein Landsmann Kekulé's, geboren am 14. April 1833 in Umstadt bei Darmstadt. Er bat Kekulé darum, mit ihm eine Experimental-Untersuchung ausführen zu dürfen, über die 1870 eine vorläufige Mitteilung in der Niederrheinischen Gesellschaft und in den Berliner Berichten erschien:

„Ueber eine aromatische Glycolsäure“ von W. Dittmar und
Aug. Kekulé¹⁾.

Kekulé hatte schon auf der Innsbrucker Naturforscher-Versammlung mitgeteilt, daß Czumpelik im Bonner Laboratorium eine in der Seitenkette hydroxylierte Oxycuminsäure dargestellt habe. Im Verein mit Dittmar unternahm es Kekulé, die einfachste in der Seitenkette hydroxylierte Oxysäure zu bereiten aus Methylphenyl-ameisensäure (Toluylsäure), die durch Erhitzen mit Brom bei 160° bis 170° Brommethyl-phenylameisensäure gibt, aus der durch Kochen mit Barytwasser die gesuchte *Oxymethyl-phenyl-ameisensäure*



entstand. Die Toluylsäure stellten sie aus „Campher-Cymol“, nach Pott aus Campher und Schwefelphosphor bereitet, durch Oxydation mit verdünnter Salpetersäure dar.

¹⁾ N. G. N. H. 1870, 202; B. 3, 894 (1870); A. 162, 337 (1872); Band II, 532, 534. Vgl. Löw, A. 232, 373 (1885); Einhorn und Ladisch, A. 310, 203 (1899).

Kekulé's Plan, vom Acetaldehyd ausgehend das Benzol synthetisch darzustellen, hatte eine Reihe kritischer Versuche, über das sog. Chloraceten, die polymeren Modifikationen des Acetaldehyds, und die Crotonsäure veranlaßt, die er zum Teil in Gemeinschaft mit Zincke ausführte und über die zunächst summarisch zu berichten ist.

„*Ueber das sog. Chloraceten*“; von Kekulé und Th. Zincke¹⁾. In dieser sorgfältigen Arbeit wird bewiesen, daß das von Harnitz-Harnitzki durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf bereitete sog. Chloraceten tatsächlich nicht existiert.



Abb. 77. Wilhelm Dittmar. 1890.

„*Ueber die Kondensation der Aldehyde*“; von Aug. Kekulé²⁾.

Im Anschluß an seine früher mitgeteilte Beobachtung, daß sich der Acetaldehyd mit Salzsäure zu Crotonaldehyd kondensieren läßt, zeigt Kekulé, daß verschiedene seither beschriebene Bildungsweisen von Crotonaldehyd aus Aldehyd und chlorhaltigen Substanzen auf die Einwirkung kleiner Mengen Salzsäure auf Acetaldehyd zurückzuführen sind.

„*Ueber die polymeren Modificationen des Aldehyds*“; von Aug. Kekulé und Th. Zincke³⁾.

Die beiden Forscher zeigen, unter welchen Bedingungen der Acetaldehyd in Paraldehyd und in Metaldehyd übergeht und klären die in dieser Hinsicht bestehenden Widersprüche auf.

„*Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure*“; von Aug. Kekulé⁴⁾.

Es wird von Kekulé bewiesen, daß die durch Oxydation von Croton-

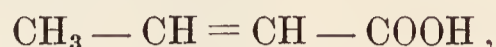
¹⁾ B. 3, 129 (1870); N. G. N. H. 1870, 20; A. 162, 125, (1872); Band II, 622.

²⁾ B. 3, 133—137 (1870); N. G. N. H. 1870, 36; A. 162, 77; Band II, 628.

³⁾ B. 3, 468 (1879); N. G. N. H. 1870, 103; A. 162, 141 (1872); Band II, 632.

⁴⁾ B. 3, 604 (1870); N. G. N. H. 1870, 148; A. 162, 111 (1872); Band II, 363.

aldehyd entstehende, bei 72° schmelzende Crotonsäure identisch ist mit der aus Allylcyanid mit Kalilauge erhaltenen Crotonsäure. Für diese Crotonsäure hält Kekulé fest an der von ihm aus der Konstitution des Crotonaldehyds abgeleiteten Formel



die auch durch die Bildung von Essigsäure beim Verschmelzen der Crotonsäure mit Kalihydrat gestützt wird.

Eine schöne Entdeckung enthält die Abhandlung

„*Beiträge zur Kenntnis der Azoverbindungen*“; von Aug. Kekulé
und Coloman Hidegh¹⁾,

was man dem Titel nicht ansehen kann.

Schon vor vier Jahren hatte Kekulé in Gent nicht nur die Konstitution der Diazoverbindungen erklärt, sondern auch die Umwandlung von Diazoamidobenzol in Amido-azobenzol bei Gegenwart kleiner Mengen eines Anilinsalzes aufgefunden. Im Verein mit Hidegh untersuchte er die Einwirkung von Phenolkali auf schwefelsaures Diazobenzol, statt des erwarteten

Diaz-oxybenzol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$ entstand

Oxy-azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{N} = \text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OH}$.

Damit war eine technisch höchst wertvolle Bildungsweise gemischter Oxy-azofarbstoffe ermittelt, die jedoch Kekulé ebensowenig verallgemeinerte, wie die Bildung von Amido-azobenzol aus Diazo-amidobenzol. Sobald eine Reaktion theoretisch nichts Neues mehr zu bieten schien, verlor sie für Kekulé jeden Reiz.

Die neue Bildungsweise von Oxy-azobenzol veröffentlichten Kekulé und Hidegh, weil C. Clemm kurz vorher angegeben hatte, er habe Hofmeister veranlaßt, die Einwirkung von Phenol auf Diazobenzolsulfat zu prüfen und die beiden in Kolbes Laboratorium arbeitenden Chemiker auf den Gedanken kommen könnten, das Phenol durch Phenolkali zu ersetzen.

Der im Hochsommer 1870 von Frankreich begonnene Krieg hatte keinen großen Einfluß auf die wissenschaftliche Tätigkeit im chemischen Institut, da sich die entscheidenden Kämpfe in den Herbstferien abspielten. Zincke nahm als freiwilliges Mitglied einer Sanitätskolonne des III. Armeekorps an den Metzger Kämpfen teil und

¹⁾ B. 3, 233 (1870); N. G. N. H. 1870, 82; Band II, 547. B. 3, 128 (1870).

berichtete darüber seinem Chef. Ende August bat ihn ein Stabsarzt beim VIII. Armeekorps, sein mit ihm befreundeter Kollege, der Bonner Pharmakologe *Binz*, die Stelle des Feldapothekers bei dem zweiten Feldlazarett zu übernehmen. Nach den Septemberkämpfen kehrte *Zincke* nach Bonn zurück. Auch der Laboratoriumsdiener *Hubert Kolf*, der schon am Krieg 1866 teilgenommen hatte, und dessen geschickte Hilfe beim Vorbereiten der Vorlesungen *Kekulé* sehr schätzte, stand im Feld und wurde nach der Schlacht bei St. Quentin mit dem eisernen Kreuz II. Klasse ausgezeichnet. *Kekulé* selbst führte eine Liebesgabensendung im September in die Gegend von Metz.

Kekulé's Mitarbeiter am neuen Handwörterbuch der Chemie
von *Hermann von Fehling*.

Um die Zeit von 1871 begannen die Lieferungen des neuen Handwörterbuches der Chemie zu erscheinen, zu dessen Bearbeitern auch *Kekulé* gehörte. Er verfaßte im ersten Band die beiden Artikel „*Acidität*“¹⁾ und „*Aequivalent und Aequivalenz*“²⁾. Beide Aufsätze, besonders der über „*Aequivalent und Aequivalenz*“ sind auch heute noch sehr lesenswert; ich habe sie daher auch in *Kekulé's* gesammelte Werke aufgenommen.

„*Acidität*“. Der Artikel beginnt mit der Gegenüberstellung des der Acidität reziproken Begriffs der *Basicität*. Beide Begriffe werden in ihrer Bedeutung für Säuren, Basen, Salze und Aether erörtert. Gegen Ende der Darlegung heißt es: „Die Acidität ist wie die Basicität ein spezieller Fall der Werthigkeit oder der Aequivalenz (vgl. diesen Artikel)“.

„*Aequivalent und Aequivalenz*“. Weder vorher noch nachher ist der Begriff umfassender und eingehender dargestellt worden, als in diesem von *Kekulé* mit tiefer Sachkenntnis und offenbarer Vorliebe abgefaßten Aufsatz. Er wird eingeleitet durch eine bis auf *Homburg*, *Bergmann*, *Kirwan*, *Wenzel*, *Richter* (*Jeremias Benjamin*), *Fischer* (*Ernst Gottfried*), *Dalton*, *Davy* und *Wollaston* zurückgreifende historische Betrachtung. Den Namen *Aequivalent* hat *Wollaston* in die Wissenschaft eingeführt, den er geradezu an die Stelle des Atomgewichts setzte und den Ausdruck in einem Sinne benutzte, den er seiner etymologischen Ableitung nach nicht in allen Fällen haben konnte. Durch diese Verwechslung der beiden Begriffe

¹⁾ N. Hdw. I, 51—52 (1871); Band II, 883.

²⁾ N. Hdw. II, 77—89 (1871); Band II, 884.

veranlaßte W o l l a s t o n die Verwirrung, die einen so nachteiligen Einfluß auf die Entwicklung der Wissenschaft ausübte. Diese geschichtliche Einleitung kann man als eine Ergänzung des Kapitels „Historische Entwicklung der Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen“ im ersten Band von Kekulé's Lehrbuch ansehen (Bd. I, 59—95).

„Erst nachdem durch G e r h a r d t und namentlich durch L a u r e n t (1846) die Begriffe von Atom und Molecül von einander getrennt, klar erfaßt und scharf definirt worden waren, konnte auch der Begriff des Aequivalents bestimmt erkannt und consequent durchgeführt werden.“ Viel eingehender als in den §§ 186—187 seines Lehrbuches behandelt dann Kekulé die *Aequivalenz der Atome*, die *Aequivalenz der Moleküle*, die *Aequivalenz der Radicale*. Daran reiht sich die Abhandlung der *Einheit der Aequivalenz*, das *Aequivalent*. Auf dieser Grundlage wird die *verschiedene Aequivalenz* bei ein und demselben Körper eingehend besprochen. Den Schluß bildet eine Betrachtung über die *Schreibweise der Formeln* in Aequivalenten.

Werfen wir noch einen Blick auf die Vorschläge, die Kekulé in diesem letzten Abschnitt erörtert, die eingehender sind, als in seinem zehn Jahre früher verfaßten Lehrbuch. Wie damals setzt er auseinander, daß es in gewissen Fällen Vorteile bieten könne, sich in den Formeln der Aequivalente zu bedienen statt der Atome. Dabei seien beide mit besonderen Zeichen, die Atome mit den großen, die Aequivalente mit den kleinen Anfangsbuchstaben der Namen der Elemente voneinander zu unterscheiden in allen Fällen, in denen nicht das Atom gleichzeitig das Aequivalent ist.

„Man hätte beispielsweise:

In Atomen	Cl H	K Cl	O H ₂	Ca Cl ₂	N H ₃	Bi Cl ₃	C H ₄	Si Cl ₄
In Aequivalenten .	cl h	k cl	o h	ca cl	n h	bi cl	c h	si cl.

Man könnte durch über die Aequivalentzeichen gesetzte Punkte andeuten, wie viel Aequivalente genommen werden müssen, um das Atom zu bilden.

„Man würde beispielsweise schreiben:

In Atomen	^{II} O H ₂	^{III} N H ₃	^{IV} C H ₄	^{II} Ca Cl ₂	^{III} Bi Cl ₃	etc.
In Aequivalenten .	ö h	ñ h	ç h	ca cl	bi cl	etc.“

Die atomistisch molekulare Schreibweise biete so große Vorteile, daß eine consequent durchgeführte Aequivalentschreibweise für den gewöhnlichen Gebrauch nicht empfohlen werden könne.

Kekulé erörtert dann noch Fälle, in denen die Verwendung von Aequivalentzeichen Vorteile bietet, wie bei den Metallen, die mit verschiedener Aequivalenz auftreten, für die verschiedene Symbole zu brauchen wären. Schon Laurent und Gerhardt¹⁾ hatten dies vorgeschlagen, „aber die damals empfohlene Form²⁾ entspricht indessen nicht mehr den jetzigen Anforderungen“. Man muß den Vorstellungen Rechnung tragen, „daß derartige Metalle jedenfalls in einer ihrer Verbindungsreihen, wenn nicht in beiden, nicht als einzelne Atome vorkommen, daß vielmehr zwei Atome sich durch Bindung untereinander zu einer zusammengesetzten Gruppe (Metallradical) vereinigt haben, die während der Dauer ihres Bestehens das Verhalten eines einzelnen Atoms zeigt; so würde man zweckmäßig die Symbole derartiger Metallradicale so wählen, daß sie direct die Idee gleichartiger mit einander gebundener Atome ausdrücken. Dasselbe Princip könnte dabei ebensowohl für die Atomsymbole wie für die Aequivalentsymbole benutzt werden.“ Kekulé schlägt folgendes vor: Man könnte für die aus zwei gleichartigen Atomen bestehenden Metallradicale das Symbol so wählen, daß es den Anfangsbuchstaben desjenigen Symbols, durch welches das einfache Atom ausgedrückt wird, zweimal enthält. Man hätte beispielsweise:

	In Atomzeichen	In Aequivalentzeichen
Quecksilberchlorid	Hg Cl ₂	hg Cl
Quecksilberchlorür	Hg ₂ Cl ₂ oder Hhg Cl ₂	hhg Cl
Zinnchlorid	Sn Cl ₄	sn Cl
Zinnchlorür	Sn ₂ Cl ₄ oder Ssn Cl ₄	ssn Cl
Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₆ „ Ffe Cl ₆	ffe Cl.

Die Bindungsweise der Metallatome, ob einfach oder doppelt, könnte man in den Atom- und Aequivalentzeichen mittels einfacher oder zweifacher Durchstreichung der Symbole ausdrücken, z. B.:

	In Atomzeichen	In Aequivalentzeichen
Eisenchlorid	Fe ₂ Cl ₆ oder F fe Cl ₆	ff e Cl
Eisenchlorür	Fe ₂ Cl ₄ „ F fe Cl ₄	ff e Cl

¹⁾ Compt. rend. d. trav. de chim.; par L. et G. 5, 1 (1849).

²⁾ L. u. G. setzten neben die Atomzeichen der Metalle, die verschiedene Aequivalenz zeigen, griechische Buchstaben, die eine Zahlenbedeutung haben, wobei $2 = \alpha$; $\frac{2}{3} = \beta$; $\frac{1}{2} = \gamma$; $\frac{1}{3} = \delta$ ist. Z. B. schreiben sie Cu² oder Cu α , Hg² oder Hg α in den Oxydulverbindungen von Cu und Hg; Fe $\frac{2}{3}$ oder Fe β in den Ferrisalzen, Sn $\frac{1}{2}$ oder Sn γ in den Stannisalzen, Bi $\frac{1}{3}$ oder Bi δ in den Bismuthsalzen.

Kekulé will nicht darauf eingehen, welche Betrachtungen diese Formeln erleichtern. Immer müsse man im Auge behalten, daß diese Formeln, welche Aequivalentzeichen, um Moleküle auszudrücken, „um Molecularformeln zu werden, mit derjenigen Zahl multipliziert werden müssen, welche die Atomäquivalenz des in Aequivalentzeichen geschriebenen Metalls ausdrückt“.

Wechsel in der Geschäftsführung von Liebigs Annalen.

Im März 1871 erschien in Liebigs Annalen folgende Mitteilung:

„Derjenige von uns, welcher während der letzten zwanzig Jahre in Gießen und dann in Heidelberg für die Redaction der Annalen thätig gewesen ist, wird an der Weiterführung derselben durch die Rücksicht auf die Vollendung anderer ihn beschäftigender Arbeiten verhindert. Die Annalen werden fortan in München redigirt, wo dem einen von uns hierfür die Herrn Erl en m e y e r und V o l h a r d zugetreten sind. Beiträge können wie bisher an jeden der Herausgeber eingesendet werden.“

F. W ö h l e r. J. L i e b i g. H. K o p p.

Infolgedessen wendet sich Erl en m e y e r am 5. Nov. 1871 an Kekulé um Rat, von dem er gehört habe, daß er Pläne schmiede, eine Konkurrenz-Zeitschrift im Anschluß an die Berliner Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft ins Leben zu rufen.

Erl en m e y e r schreibt:

Es ist jetzt nach und nach ein öffentliches Geheimnis geworden, daß Sie in erster Linie für die Gründung einer Berliner Zeitschrift gewirkt haben, welche den Annalen Concurrnz machen resp. deren Untergang herbeiführen sollte. Wenn man nach den Gründen fragt, welche Sie veranlaßten, in dieser Richtung zu wirken, so hört man, daß Sie mit den Elementen, welche die Redaction der Annalen addirt hat, unzufrieden seien und Sie sollen sich verschiedentlich geäußert haben, daß das Element, welches meinen Namen trägt, ganz besonders Ihr Mißfallen erregt. Als ich dieß erfuhr, war ich natürlich nicht sehr erfreut darüber, denn es wäre mir im höchsten Grade unangenehm, wenn mein Eintritt in die Redaction der Annalen den Ruin dieses Journals herbeiführen sollte.

Hierauf setzt Erl en m e y e r auseinander, wie er unter die Herausgeber der Annalen gekommen sei. Lieb ig habe nach K o p p s Niederlegung der Geschäftsführung seinen Assistenten V o l h a r d aufgefordert, ihm bei der Redaktion zu helfen. Aber V o l h a r d habe darauf bestanden, daß auch Erl en m e y e r in die Redaktion aufgenommen werde. In der Tat hatte Erl en m e y e r große Erfahrung in Redaktionsge-

schäften, da er die auf Kekulé's Anregung 1858 gegründete Kritische Zeitschrift für Chemie und Pharmazie eine Zeitlang bis 1864 allein redigiert hatte. Jetzt bittet Erl en m e y e r um Kekulé's freundschaftlichen Rat, was er tun, „was überhaupt geschehen soll und kann, um den Annalen das alte Vertrauen und den alten Ruf zu erhalten“.

Wir haben früher gesehen, daß Erl en m e y e r mehrfach Abhandlungen Kekulé's in der Zeitschrift für Chemie mit absprechenden, manchmal ironischen Anmerkungen versehen hat. In diesen Jahren waren dadurch die Beziehungen zwischen Kekulé und Erl en m e y e r getrübt gewesen. Kekulé beantwortet Erl en m e y e r's Brief umgehend und ergreift die Gelegenheit, um die Art, wie Erl en m e y e r die Zeitschrift für Chemie redigiert hat, scharf zu kritisieren, sagt aber dann zu, die Annalen zu unterstützen.

Der vom 8. Nov. 71 datierte Brief lautet:

Lieber Erl en m e y e r! Ihr Brief macht mir Vergnügen durch seine Offenheit und das Vertrauen in meine Freundschaft, welches er an den Tag legt, weniger durch seinen Inhalt, aus dem man schließen kann, oder wenigstens könnte, daß es den Annalen augenblicklich nicht besonders gut geht. Um die Sache nicht zu verbummeln, will ich Ihnen direct antworten. Ich kann dieß, da es nicht in meiner Absicht liegt, meine Antwort in irgend raffinirter oder diplomatischer Weise zurecht zu legen. Ich gehöre zu den Leuten, die es sich zur Ehre rechnen le courage de leur opinion zu haben; ich werde also ganz offen sein, und ich kann es dießmal um so mehr, da ich mir bewußt bin, nur rein sachliche, nicht aber persönliche Motive berücksichtigt zu haben.

Ich leugne also zunächst nicht, daß ich für die Begründung einer Berliner Zeitschrift gewirkt habe. Ich glaube sogar, der Gedanke, diese Zeitschrift grade zur Zeit des Redactionswechsels der Annalen zu begründen, wurde, wie Mohr sich ausdrücken würde, auf meinem Zimmer gefaßt, während Wichelhaus bei mir auf Besuch war. Daß mir grade dieser Moment besonders günstig schien, daran war einerseits der Redactionswechsel an sich Schuld, andererseits allerdings die Namen der neuen Redacteurs. Ich komme darauf gleich zurück, aber ich muß weiter ausholen.

Vor einigen Jahren, als die Annalen das einzige gute Journal in Deutschland waren, machte sich das Bedürfniß der rascheren Publication immer mehr geltend. Aus diesem Bedürfniß entstand die „Zeitschrift“; sie gedieh nicht so, wie sie hätte gedeihen können, weil die zahlreichen Anmerkungen pro domo Unzufriedene machten und Mißtrauen erweckten. Zu jener Zeit schlug ich Kopp wiederholt vor, den Annalen eine Art von Courier für rasche Veröffentlichung vorläufiger Mittheilungen beizugeben. Ich erhielt zur Antwort: Die Annalen hätten nun einmal ihren Character; rasche Veröffentlichung sei nicht ausgeschlossen, dazu eigneten sich die brieflichen Mittheilungen etc. Ich bemühte mich den Gegenbeweis zu liefern, fand aber kein Gehör. — Wäre die

Redaction der Annalen damals auf diesen Gedanken eingegangen, so war zunächst das Todesurtheil der Zeitschrift gesprochen und die Berliner s. g. deutsche chemische Gesellschaft, gegen welche ich, wie Sie wohl wissen, eine Zeit lang mit vollem Bewußtsein und aus guten Gründen angekämpft habe, hätte ihrerseits nie etwas anderes zu Stande gebracht als „Sitzungsberichte“. Nach meiner Ueberzeugung ist die Redaction der Annalen wesentlich dafür verantwortlich, daß diese „Sitzungsberichte“ ein weit verbreitetes und gut bedientes Journal geworden sind. Eine Publication, sei es auch nur eine vorläufige, in diesen s. g. Sitzungsberichten kann jetzt nicht mehr umgangen werden. Wie also weiter! Man schickt später die ausführliche Abhandlung in die Annalen. So ist man genöthigt dasselbe nochmals wieder zu kauen, anstandshalber in anderer Form, etc. Dies ist bisweilen schwer, immer langweilig und unterbleibt deshalb häufig. Jüngere Leute thun es, weil sie ihren Namen öfter sehen, und weil die lange Abhandlung guten Effect macht. Aeltere unterlassen es häufig (als Beispiele H o f m a n n und in neuerer Zeit auch ich), weil sie bessere Sachen zu thun haben, als wiederzukauen. Dieß ist aber für die Wissenschaft ein Nachtheil, denn die Documente sollten auch veröffentlicht werden.

Daß nun von der Begründung eines größeren Journals neben den Berichten schon öfter die Rede war, ist Ihnen wohl bekannt. Berliner mögen particularistische Motive gehabt haben, wenn ich den Gedanken billigte und unterstützte, so hatte ich andere Gründe. Ein rasch erscheinendes Journal für kurze Mittheilungen und ein größeres für die Veröffentlichung der Details, beide in Einer Hand, scheint mir schon lange das Ideal. Dann könnten beide Publicationen aufeinander Bezug nehmen, alle Wiederholungen könnten vermieden werden und die ausführliche Arbeit ließe sich zum Besten von Autor und Leser in sachlich-trockener Form abfassen, etc.

Der richtige Moment mußte abgewartet werden, denn es waren manche Hindernisse zu überwinden. Dieser Moment schien mir nun gekommen, als die Annalen ihre Redaction wechselten. Die Rücksicht auf die früheren Redacteurs fiel weg, oder nahezu. Dieß war meine Ansicht, und ich habe dieselbe Ansicht vielfach gehört. Sie fiel um so mehr weg, als allen Chemikern, die ich darüber gehört habe, die Nachricht höchst überraschend kam. K o p p 's Erklärung, die sie so „deutlich“ finden, gab keinerlei Licht. Man las: „Da der Eine von uns, ohne Rücksicht auf die Andern von uns und auf Andere, die Redaction plötzlich niedergelegt hat, so hat der Eine von Uns, oder vielmehr von den Andern von Uns, etc.“ An Handlungerschaften, wie früher, hatten anfangs Manche gedacht, als aber die neuen Namen auf dem Titel standen, hatte das Geschäft eben eine andere Firma. Nun kann man freilich sagen, jeder Inhaber eines Geschäftes habe das Recht es an Andere abzugeben, aber man wird auch dem Publicum das Recht einräumen müssen, das Geschäft unter der neuen Firma als ein neues Geschäft anzusehen. Ob in der neu begründeten Actiengesellschaft die alten Besitzer als Zinsen und Dividenden beziehende Actionäre bleiben, ändert nur wenig an der Sache. Das Zutrauen in die alte Firma überträgt sich auf die neue nur, wenn die Aenderung vermittelt und bis zu einem gewissen Grade mit dem Publicum vereinbart worden ist. Hat man dieß versäumt, so hören die Rück-

sichten auf und die Firma muß sich erst wieder Vertrauen erwerben, wenn sie dasselbe nicht direct mitbringt.

Jetzt kommen wir also auf die neue Firma. Volhard ist nur seinen Freunden bekannt, sonst nicht. Er zählt also nicht mit. Er bringt jedenfalls kein Vertrauen als Mitgift; sein Name nützt nicht, und, weil unbekannt, ist er eher schädlich; bleibt Erl en m e y e r. Nun werden Sie mir zugeben, daß Sie sich früher sehr subjectiver Redactionsbemerkungen schuldig gemacht haben, in Anmerkungen sowohl als in angehängten Bemerkungen und in selbständigen Mittheilungen, die in demselben Heft erschienen, wie die Arbeiten, durch welche sie veranlaßt waren. Der Redacteur einer Zeitschrift darf aber den Inhalt seiner Manuscripte gar nicht kennen, er muß wenigstens so thun, als ob er sie nicht kenne; erst wenn das Heft erschienen ist, darf sich dieser allerdings lästige Zauber lösen. Sie sagen nun vielleicht: ich will es nicht mehr thun, ich werde es selbstverständlich nicht mehr thun. Aber wo ist für mich Publicum die Garantie. Auch in diesem Fall kann ich versichern, daß ich nicht der Einzige bin, der so denkt. Ich habe dieselbe Meinung von verschiedenen Fachgenossen gehört. Ich habe weiter die Andeutung gehört: „jetzt werden die Annalen einen anderen Character annehmen, statt das zu bringen, was gemacht worden ist, werden sie jetzt drucken, was erst gedacht worden ist und noch gemacht werden soll.“ Der Autor dieser Meinung ist vielleicht in seiner Ansicht durch eine Ihrer Mittheilungen bereits bestärkt worden. Auf Ihre Erörterungen mit L a d e n b u r g lege ich wenig Werth, aber ich weiß, daß der „Musterartikel“, den Sie an L a d e n b u r g geschickt haben, auch hie und da böses Blut gemacht hat.

Doch genug davon! Ich denke, ich war deutlich genug und jedenfalls offen. Zudem fallen mir die Augen zu, ich muß also kurz sein.

Sie fragen, was Sie machen sollen? Offen gesagt, ich weiß es nicht. Für die begangenen Fehler sind Sie weit weniger verantwortlich, als die alte Redaction und namentlich K o p p. Aber was hilft das, wenn überhaupt Hülfe nöthig ist. An eine nochmalige Aenderung der Redaction sollte man im Augenblick nicht denken. Das würde gewiß eher schaden als nützen. Also abwarten und Bier trinken, wenn das das Redactionsmitglied Volhard nicht für die ganze Firma besorgt. Vielleicht kommt die Sache von selbst wieder ins richtige Gleis, wenn nicht, so sieht man weiter.

Mein Ideal bleibt übrigens mein Ideal. Und vielleicht gestaltet sich die Sache dereinst so, daß die Annalen jenes ersehnte, ausführliche Journal der reformirten und wirklich deutschen chemischen Gesellschaft werden.

Ouf! Gute Nacht! und besten Gruß

in alter Freundschaft

Ihr

Aug. Kekulé.

Erl en m e y e r nahm die Vorhaltungen nicht übel, wie aus einem Brief vom 17. Nov. 71 hervorgeht. Er verspricht, die früheren Fehler zu vermeiden und ist gern bereit, sich Kekulé's Führung anzuvertrauen. Dringend mahnt er Kekulé, den Gedanken an die Gründung einer neuen

Zeitschrift aufzugeben und die Ergebnisse seiner Arbeiten in den Annalen zu veröffentlichen.

Damit war das alte Freundschaftsverhältnis zwischen beiden wieder hergestellt.

Kekulé antwortete umgehend am 20. Nov. 71. K o p p habe ihn schon gedrängt, „einige verbummelte Abhandlungen zusammenzuschreiben: Crotonaldehyd, Chloraceten, polymere Modificationen des Aldehyds, eine aromatische Glycolsäure lagen ziemlich fertig da. Für die Phenol-derivate (Sulfosäuren und Sulphydrat, etc.), die K o p p besonders gewünscht hatte, war das Zusammenstellen der zahlreichen Analysen begonnen; da kam die Catastrophe des Redactionswechsels. Der Druck hörte auf, die Wagschale ging zurück und die fast fertigen Manuscripte wurden bei Seite gelegt“. Daß er nicht gegen die Annalen arbeite, sehe er aus den Mitteilungen von Z i n c k e.

Am 3. Dez. 71 schreibt ihm E r l e n m e y e r :

Lieber Kekulé! Mit wenigen Zeilen wollte ich Sie nur bitten, doch die schönen Wintertage und Abende zu benutzen, um das in die Kommode gelegte Manuscript für die Annalen fertig zu machen. Bereiten Sie wenigstens dem alten Justus die Freude und schicken wieder einen, wenn auch kleinen Beitrag von eigener Hand. So lange er lebt, dürfen Sie den Annalen nicht untreu werden. U. s. w.

Mit herzlichem Gruß in alter Freundschaft

Ihr E r l e n m e y e r.

In einem Brief vom 5. Januar 1872 an E r l e n m e y e r, der eine Abhandlung von P o p o f f für die Annalen begleitete, ersehen wir, wie tief Kekulé in der Arbeit steckte:

Ihrem Wunsch, die langen Winterabende zum Zusammenschreiben einer oder einiger Mittheilungen für die Annalen zu verwenden, würde ich schon lange und mit Vergnügen nachgekommen sein, aber meine Abende sind ohnedieß doppelt und dreifach besetzt. Neben vielen Verwaltungsgeschäften schreibe ich am Lehrbuch. Horribile dictu! und werde vom Verleger stärker als je auf Manuscript gedrängt. Dabei habe ich dummer Weise F e h l i n g versprochen, ihm den Artikel Atom, Atomtheorie und Alles, was drum und dran hängt, für das Handwörterbuch zu schreiben. Dazu kommt, daß wir hier schon seit langer Zeit die von Ihnen empfohlenen Conferenzen zwischen Assistent und Professor im Gang haben. Dr. Zincke, mein organischer Assistent, arbeitet nämlich Abends, um meine jetzt sehr vollständige Bibliothek benutzen zu können, in meinem Arbeitszimmer, und da giebt es sich von selbst, daß fast allabendlich von den Arbeiten der Schüler gesprochen wird und daß häufig ganze Abende von derartigen Besprechungen absorbiert werden.

Nehmen Sie dazu die Vorlesungen Experimentalchemie 5stündig, organische

Chemie 2stündig, und Benzolderivate publice 1stündig, so werden Sie einsehen, daß mir nicht viel Zeit zu hors d'œuvres übrig bleibt. Dabei ein volles Laboratorium; alle Plätze besetzt, also auch während des Tages heidenmäßig viel Arbeit. Alles dieß zudem im Winter, also zu einer Zeit, wo ich, meiner Natur nach, bis gegen 9 Uhr schlafen muß, wenn ich Abends bis 12 oder halb 1 arbeiten will. —

Viel Arbeit, aber dabei, wenn nicht Vergnügen, so doch wenigstens eine gewisse Befriedigung. Das Leben ist im Allgemeinen langweilig, wer es dazu bringt, seine Zeit so auszufüllen, daß für die Langeweile Nichts übrig bleibt, erreicht den idealen Zustand, soweit er überhaupt erreicht werden kann. U. s. w.

In einem Brief *Erlenmeyers* vom 9. Januar 1872 redete er *Kekulé* noch einmal zu für die *Annalen* zu arbeiten:

Es thut mir sehr leid, daß Sie nicht die Zeit finden, etwas für die *Annalen* fertig zu machen; ich weiß kaum, was ich da thun soll. Denn Ihre Arbeiten müssen in den *Annalen* erscheinen, das kann nichts helfen. Nun vielleicht wird es Ihnen möglich, in den Osterferien die Hauptsachen zusammen zu schreiben. Wenn nicht, dann müßte ich aus Ihren seitherigen Publicationen selbst eine Zusammenstellung machen und Ihnen zur Revision schicken. Das wäre freilich ein sehr mangelhaftes Auskunftsmittel. U. s. w.

Inzwischen hatte *Kekulé* trotz aller anderen Abhaltungen die oben von ihm erwähnten Abhandlungen für die *Annalen* sorgfältig ausgearbeitet und mit einem Brief vom 13. Februar begleitet an *Erlenmeyer* geschickt; es sind die Abhandlungen, die im Band 162 von *Liebigs Annalen* erschienen sind:

1. „*Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds*“; von Aug. *Kekulé*¹⁾. S. 77—124.

2. „*Ueber das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modificationen des Aldehyds*“; von Aug. *Kekulé* und Th. *Zincke*²⁾. S. 125—150.

3. „*Die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole*“; von A. *Popoff*.

Dem Begleitbrief entnehme ich folgende Stellen:

Daß mancher der schönen Winterabende, auf die Sie mich neulich verwiesen haben, daran hat glauben müssen, wird Ihnen jetzt, wo Sie den Plunder in Händen haben, wohl verständlich sein. Trotz allen Biereifers, mit dem ich schrieb, bin ich indeßen doch nicht fertig geworden, aber ich denke die zwei in Schmier-schrift neben mir liegenden Abhandlungen *Kekulé* und *Dittmar*: aromatische Glycolsäure und dann das Butylenglycol, nebst Bemerkungen über die Allylverbindungen in diesen Tagen zu schreiben und direkt an Sie abzusenden.

Jedenfalls werden Sie anerkennen, daß Ihr Stichwort genützt hat. Bitte

1) Band II, 649.

2) Band II, 686.

grüßen Sie also Alt-Vater Justum! Sie sehen übrigens auch, daß es gefährlich ist den Leu zu wecken. Sie wollten Mittheilungen von mir, um dem Publikum mit meinem berühmten Namen zu imponiren, und ich zwingen Sie jetzt, nicht etwa Seiten, — sondern Bogen — lange faule Betrachtungen abzdrukken über Gott, die Welt und noch Einiges Andere. Alles gelegentlich des Crotonaldehyds. Du hast's gewollt Octavio! Unser Laboratorium wird übrigens demnächst wieder einige ganz niedliche Thatsachen produciren, und da Sie jetzt auf uns abbonirt sind und wir auf Sie, so werden derartige Mittheilungen Sie für mein diesmaliges Geseiler schadlos halten.

Ich sehe voraus, daß Sie Alles wirklich noch in das Märzheft bringen. Sollte dieß nicht der Fall sein, so bitte ich jedenfalls noch Popoffs Mittheilung aufzunehmen, die schon seit nahezu 14 Tagen fertig daliegt. Mir selbst eilt es nur wegen der mechanischen Benzolbetrachtung und mehr noch wegen des Phenakistoskops. Auf die paar lumpigen sonstigen Betrachtungen lege ich keinen besonderen Werth, noch weniger natürlich auf die Thatsachen. Sagt nicht Liebig: „eine gute Theorie machen kann Jeder“¹⁾? Aber eine schlechte machen, das ist nicht Jedem gegeben.

Und denn noch Eins! Kopp hat mich vor zwei Jahren und auch später noch wiederholt darauf getreten, das Thatsächliche meiner alten Arbeiten über Sulfosäuren und Schwefelderivate des Benzols für die Annalen zusammen zu schreiben. Legen auch Sie darauf Werth, so melden Sie sich gefälligst möglichst bald. Es gäbe eine scheußliche Arbeit; aber es wäre ein gutes Beispiel für Andere. Mich reizt es nur als Stylübung. U. s. w.

Erlenmeyer war von dem Brief und der Manuskriptsendung hochbefriedigt, er antwortet sofort in einem Schreiben vom 18. Febr. 1872, fragt darin über einige ihm unklare Stellen und schreibt dann:

Nach diesen redactionellen Abmachungen muß ich Ihnen Liebigs und meine große Freude darüber ausdrücken, daß Sie sich dazu herbeigelassen haben, den Renitenten mit gutem Beispiel voran zu gehen. Fahren Sie so fort, schicken Sie sobald es möglich Ihre aromatische Glycolsäure und den Butylenglycol. (Nebenbei bemerkt der Geromont'sche Propylenglycol²⁾ gibt mit Chromsäuregemisch Acrolein), und verstehen Sie sich auch dazu, die, wie Sie sagen, scheußliche Arbeit zu unternehmen, welche das Zusammenschreiben der Sulfosäuren und Schwefelderivate des Benzols verursacht. Da es Sie ja als Stylübung reizt, so dürfen wir wohl sicher darauf hoffen. U. s. w.

¹⁾ Kekulé hat aus dem Gedächtnis zitiert. Offenbar hatte er folgende Stelle aus Liebigs Abhandlung: „Ueber die Constitution der Mellonverbindungen“, A. 95, 262 Zeile 6—3 v. u. (1855) im Sinn: „Die Theorieen, auch die besten, fallen dem Menschen ohne sein Zuthun zu, und es ist viel leichter, eine gute Theorie zu machen, als die allereinfachste Thatsache durch das Experiment sicher zu stellen.“ Vgl. auch den Brief von Liebig an Mohr, dem 29. Jan. 1868, B. 33, 3836 (1900).

²⁾ A. 158, 369 (1871). (A.)

In der Tat ließen die in Aussicht gestellten beiden Abhandlungen nicht lange auf sich warten, sie gehen am 14. März 1872 bei Erlenmeyer ein, so daß sie ebenfalls noch in Annalen 162 aufgenommen werden können. Die Abhandlung „*Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds*“; von Aug. Kekulé, bildete die Fortsetzung und den Schluß der früheren Mitteilung über diesen Gegenstand S. 309—320. Die zweite Abhandlung „*Ueber eine aromatische Glycolsäure*“; von W. Dittmar und Aug. Kekulé, S. 337—343, sollte für längere Zeit die letzte Abhandlung sein, die Kekulé für die Annalen verfaßte. Wohl aber sind seit jener Zeit die Ergebnisse der von Assistenten des Bonner chemischen Instituts ausgeführten Untersuchungen meist entweder ausschließlich oder vorläufige Mitteilungen zusammenfassend, in Liebigs Annalen veröffentlicht worden.

Mit dem Frühjahr 1872 erlahmte Kekulé's literarischer Arbeitseifer. Er läßt Fehling mit den Artikeln Atom und Atomtheorie im Stich, die dann, so gut es ging, der in seinem ganzen Leben rastlos fleißige Rudolph Fittig in Göttingen verfaßte. Auch die Sulfosäuren und Schwefelderivate des Benzols bearbeitete Kekulé nicht mehr für die Annalen. Wohl aber nahm er mit einer Reihe von Praktikanten die Untersuchungen über die Sulfosäuren wieder auf, wobei Kekulé's starres Festhalten an der konstanten Zweiwertigkeit des Schwefels seine theoretischen Betrachtungen ungünstigst beeinflusste; ich werde sie später behandeln.

Kekulé sammelt Schmetterlinge, legt den Institutsgarten an und wird Mitglied des Gemeinderats von Poppelsdorf.

Der überlegene, manchmal mutwillige Ton in Kekulé's Briefen jener Zeit an Erlenmeyer zeigt, wie der zwei Jahre früher erstattete Bericht Kekulé's über die Innsbrucker Naturforscherversammlung, daß sich Kekulé von der angestregten Arbeit in Gent erholt hatte. Wie er sich sein Leben einrichtete, berichtet er in dem Briefe an Erlenmeyer vom 23. Februar 72.

Erlenmeyer hatte Kekulé unter dem Eindruck einer wehmütigen Verstimmung darüber, daß ihm bei der Besetzung des Würzburger Lehrstuhles Johannes Wislicenus den Rang ablief, in seinem bereits weiter oben angeführten Brief vom 18. Febr. 72 geschrieben:

Sie sind so glücklich, auf alle diese chemischen Anziehungs- und Abstoßungsprozesse mit Lächeln herabschauen zu können, denn Sie befinden sich in einer behaglichen Gleichgewichtslage und freuen sich einer Werthigkeit, die von keinem Chemiker angefochten wird.

Darauf erwidert Kekulé am 23. Febr. 72:

Gelegentlich der Würzburger Frage sprechen Sie mit einer Art Neid von meiner Stellung. Alles hat seine zwei Seiten, aber ich richte mich, meiner Natur gemäß, allerdings so gemüthlich ein, als es eben gehen will, der Mensch lebt nur einmal. Während des Sommers fange ich mit meinem kleinen Jungen Schmetterlinge und ziehe Raupen groß. Die Winterabende werden zur Abwechslung zum Theil mit Reiten zugebracht. Jetzt eben schneide ich Obstbäume zu, lege mir einen großen Garten an und baue ein Treibhaus. In Musestunden bin ich sogar Gemeinderath von Poppelsdorf. Sehe jeder, wie er's treibe. Dazwischen bleibt noch genug Zeit für das Handwerk.

Und, ad vocem, Handwerk, beinahe hätte ich vergessen Ihnen zu sagen, daß mir heute ein Natterer von Deleuil¹⁾ mit furchtbarer Explosion in die Luft geflogen ist. Vor der Vorlesung und glücklicher Weise ohne Jemand zu verletzen.

Vorstehender Brief eröffnet uns einen Einblick in Kekulé's Liebhabereien und die Art, wie sie sein Leben gestalten halfen. Seiner unermüdlichen, zärtlichen Sorgfalt war es gelungen, das bei seiner Geburt überzarte Kind, seinen Stephan, zu einem munteren, lebensfrohen Jungen zu erziehen, der seinem Vater auch auf seinen Spaziergängen ein lieber, unterhaltender Begleiter war. Es war nur natürlich, daß er seinen Sohn für die Liebhabereien zu gewinnen suchte, die ihm in seiner Jugend Freude bereitet hatten. Dazu gehörte vor allem der Schmetterlingsfang und die Schmetterlingszucht. Die Arbeit mußte allerdings der Vater leisten, der im Aufspannen der Schmetterlinge Erfahrung hatte und die Pflege der Raupen verstand. So brachte Kekulé in diesen Jahren eine schöne Sammlung zustande, die Stephan nach seines Vaters Tod der landwirtschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf schenkte, da er die naturwissenschaftlichen Neigungen nicht geerbt hatte. Die Sammlung besteht aus 16 Kasten, die nicht nur ziemlich gut systematisch geordnet die wichtigsten Vertreter der rheinischen Schmetterlingsfauna enthält, sondern auch einige Zuchten in vielen Exemplaren, z. B. eine Zucht einer kleinen Art von Totenkopf, *Acherontia atropos*. Prof. Dr. Hubert Ludwig, der Nachfolger von Troschel auf dem Lehrstuhl der Zoologie in Bonn, der auch die zoologischen Vorlesungen an der landwirtschaftlichen Akademie hielt,

¹⁾ Vgl. S. 414.

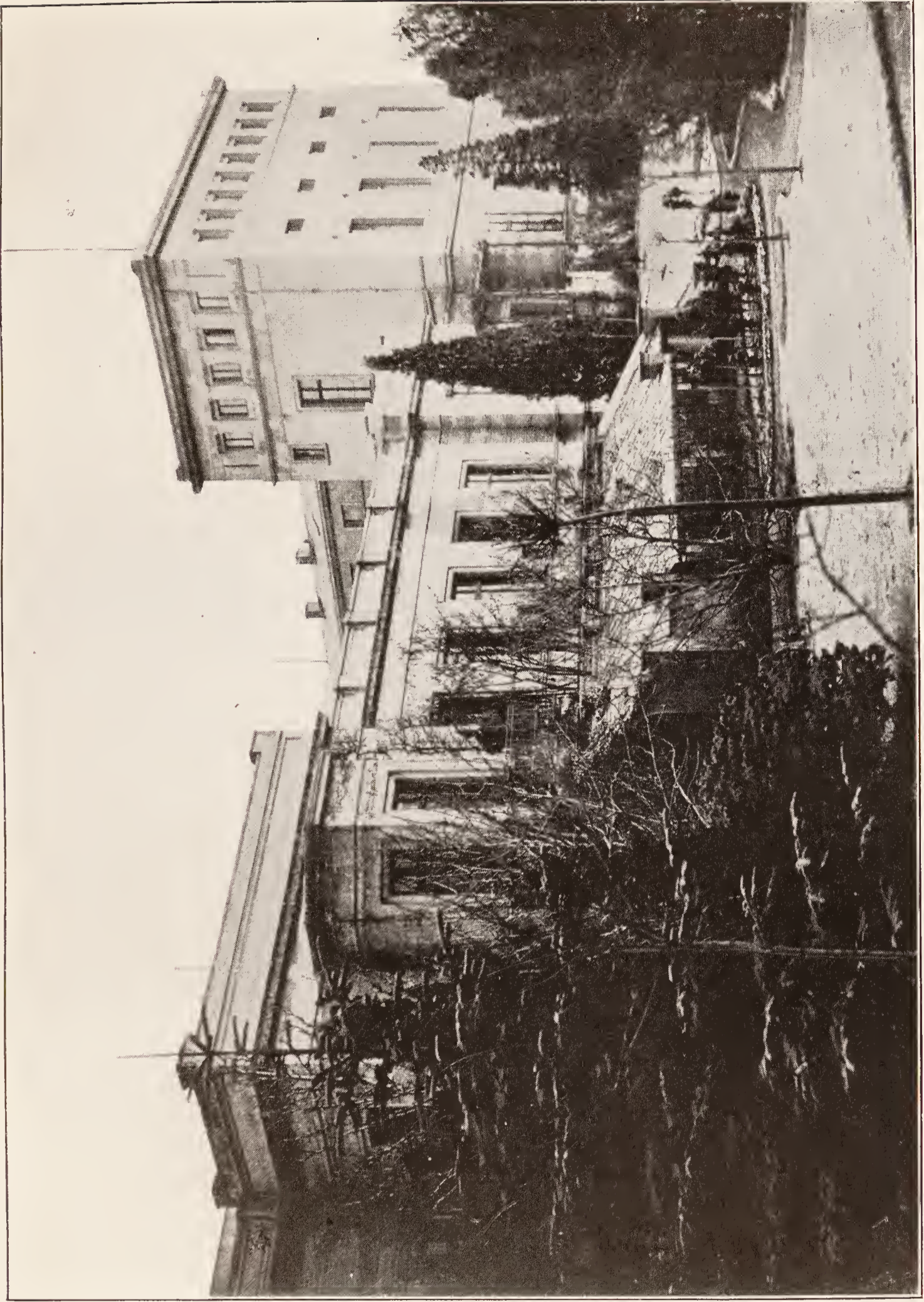


Abb. 78.

Winterbild der Südwestseite des Chemischen Instituts in Bonn mit dem von Kekulé errichteten Treibhaus, dahinter der Erker-
vorbau des Direktorzimmers und das Privatlaboratorium.

reichte Kekulé's Schmetterlingsschrank in die zoologische Sammlung der Universität ein.

Dann erzählt Kekulé, daß er manche Winterabende zur Abwechslung mit Reiten zubrachte. In den Reitstunden leisteten ihm einige Assistenten, vor allem Z i n c k e , Gesellschaft. In seiner Jugend war Kekulé ein guter Turner, später auch ein ausdauernder kühner Bergsteiger, der aber nicht durch Zimmergymnastik, wie viele seiner Kollegen in England, die Muskeln übte. Trotzdem blieb Kekulé bis Ende seiner fünfzig ein guter Schlittschuhläufer und ausdauernder Berggänger.

Von seinem Vater hatte Kekulé die Neigung zur Blumen- und Obstzucht geerbt. In der Botanik bildete er sich schon als Junge aus, lernte nach Schnitzspahn das Bestimmen der Pflanzen und sammelte sie in einem Herbarium. Man kann sich denken, mit welcher Liebhaberei er den großen Garten an der Westseite des chemischen Instituts anlegte, der sich vor seinem Privatlaboratorium, seinem Direktorzimmer und dem Arbeitssaal der Organiker ausbreitete und in den aus dem Arbeitszimmer eine schmale eiserne Wendeltreppe führte. Aus kurfürstlicher Zeit standen noch einige alte Bäume im Garten, eine Edelkastanie, ein Forellenbirnbaum. Kekulé pflanzte, um für viele Raupen das Futter in der Nähe zu haben, zwei Pappeln, eine Eiche, eine Buche, Haselnußsträucher, Liguster und auch zahlreiche Obstbäume. Er teilte den Garten in zwei Teile. Der nördliche Teil war der Gastrobotanik, der Gemüse- und Obstzucht gewidmet, der südliche Teil enthielt zwar einige Obstbäume und drei Reihen Reben, aber hauptsächlich Blumenbeete, besonders schöne Rosen; war doch Kekulé's Vater in Darmstadt auch als erfahrener Rosenzüchter bekannt gewesen. Das nebenstehende Bild zeigt das noch vorhandene geschmackvolle und zweckmäßige kleine Treibhaus, das Kekulé damals im Institutsgarten errichtete, es erinnerte in seiner Frontansicht etwas an die Institutsfront.

In dem Institutsgarten erging sich Kekulé täglich, wenn es der Winter irgend zuließ. Der unmittelbar an das Gebäude grenzende Teil des Gartens lag zwei Meter höher als das Hauptgebäude, so daß die Wege Abwechslung boten.

Feine Obstbaumsorten hatte Kekulé von Gent kommen lassen und sich im Obstschnitt ausgebildet; auch pflanzte er seltene Coniferen, die gut gediehen.

Es konnte nicht ausbleiben, daß Kekulé mit dem Bürgermeister von Poppelsdorf näher bekannt wurde, mit dem er gute Freundschaft hielt.

Dem Institut gegenüber lag nach Süden ein Teil des Poppelsdorfer Weihers, der ursprünglich das Poppelsdorfer Schloß nach allen Seiten umgab und der nach Westen bereits zugeschüttet war. Die Ausdünstungen des sumpfigen Wassers belästigten im Sommer die Bewohner des chemischen Instituts. Der Zustand der Wege nach dem Institut ließ Vieles zu wünschen übrig, ebenso die Wasserleitung und der Wasserabfluß. Kekulé nahm daher eine Wahl zum Mitglied des Gemeinderats von Poppelsdorf an, und sein sachverständiger, kluger Rat half manche Uebelstände beseitigen. Er regte auch einen Bebauungsplan für das damals noch freie Ackerland auf der Südseite des Poppelsdorfer Schlosses an, nach dem die Straßenzüge strahlenförmig auf dieses zulaufen sollten, damit sie Ausblicke auf das ferne Siebengebirge gewährten. Dafür fehlte aber dem Poppelsdorfer Gemeinderat das Verständnis und so wurde der Stadtteil später durch mit dem Schloß parallellaufende Straßen ausgebaut. Nach einigen Jahren war Kekulé die Teilnahme an den Gemeinderatssitzungen zu zeitraubend und er ließ sich nicht wieder wählen, als seine Amtsperiode abgelaufen war.

Daß der Brief von E r l e n m e y e r, der die vorstehenden Ausführungen veranlaßte, an dem Abend des Tages geschrieben war, als vormittags im großen Hörsaal die schwere Explosion des N a t t e r e r v o n D e l e u i l¹⁾ stattgefunden, legt dieses Ereignis fest, das für Kekulé üble Folgen haben konnte. Die drei Laboratoriumsdiener waren im großen Hörsaal an der Druckpumpe unter Kekulé's Leitung in voller Tätigkeit, er selbst hatte den Hörsaal kurz vorher zufällig verlassen, als die Explosion erfolgte, durch die die obere Kapsel des Verdichtungsgefäßes in die Luft flog und ein tüchtiges Loch in die Decke schlug. Den D e l e u i l'schen Apparat hatte Kekulé von Paris bezogen. Wahrscheinlich war ihm schon in Gent der Apparat bekannt geworden, wo sich sein Amtsvorgänger M a r e s k a in Gemeinschaft von D o n n y auch mit der Verflüssigung der Kohlensäure beschäftigt hatte; vgl. S. 139.

Veränderungen im Lehrpersonal am chemischen Institut 1872.

Am 1. April 1872 starb nach noch nicht dreijähriger Tätigkeit in Bonn T h e o p h i l E n g e l b a c h an einer Brustfellentzündung²⁾. Da Kekulé seinen auch in der anorganischen und analytischen Chemie in Göttingen ausgebildeten Assistenten T h e o d o r Z i n c k e schätzen gelernt hatte,

1) J e a n D e l e u i l war Mechaniker in Paris; vgl. Pogg. Hdw. III, 348.

2) Nachruf: N. G. N. H. 1873 S. 2; B. 10, 917 (1877).



Abb. 79. Bonner Gruppenbild.

übertrug er ihm an Engelbachs Stelle zunächst als Oberassistent die Leitung der beiden analytischen Säle und förderte seine Habilitation; bereits 1873 ernannte das Ministerium Zincke zum außerordentlichen Professor, da er einen Ruf nach Florenz abgelehnt hatte. Die Assistentur im organischen Saal übernahm Otto Wallach, der bis dahin in der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation tätig war und sich entschloß, die akademische Laufbahn einzuschlagen; er habilitierte sich 1873.

Der organische Saal 1872.

Aus dem Sommersemester 1872 stammt das Bild des organischen Saales¹⁾, das zeigt, daß eine Reihe älterer Chemiker und Ausländer, von Kekulé's Ruf angezogen, in Bonn studierten. Die folgenden Namen der Praktikanten verdanke ich Otto Wallach:

III. Reihe von links nach rechts:

Thomas aus England, Friedrich Roderburg, Bernhard Mohr, Friedrich Krafft, Peter Flesch.

II. Reihe von links nach rechts:

Wilhelm Königs, Ludwig Purper aus Paris; Ferdinand Hermes (S. I.), Friedrich Landolph aus Büren in der Schweiz, Oberlehrer Dr. Friedrich Beckmann, Preschern aus Oesterreich.

I. Reihe von links nach rechts:

Siegfried Stein, früher Hüttendirektor, Otto Wallach, Theodor Zincke, Giannangelo Barbaglia aus Mailand.

Dazu kamen in den nächsten Semestern noch andere Ausländer, die Kekulé zu seinen Arbeiten heranzog, oder deren Untersuchungen er meist beeinflußte; sie befinden sich zum Teil auf einem Bild des organischen Saales vom Sommersemester 1873. In der Mitte Kekulé, ein so gutes Bild, daß es mein Freund Heinrich Klinger für mich besonders photographieren ließ; Abb. 80. Man ersieht daraus, wie stark Kekulé im Vergleich mit Abb. 67, S. 369 in den letzten sechs Jahren gealtert war. Ich nenne den ihm von Körner empfohlenen Dario Gibertini, Joaquim des Santos e Silva aus Coimbra, Carleton Williams aus Manchester, den Russen W. Petrieff, Ja-

¹⁾ Abb. 79.

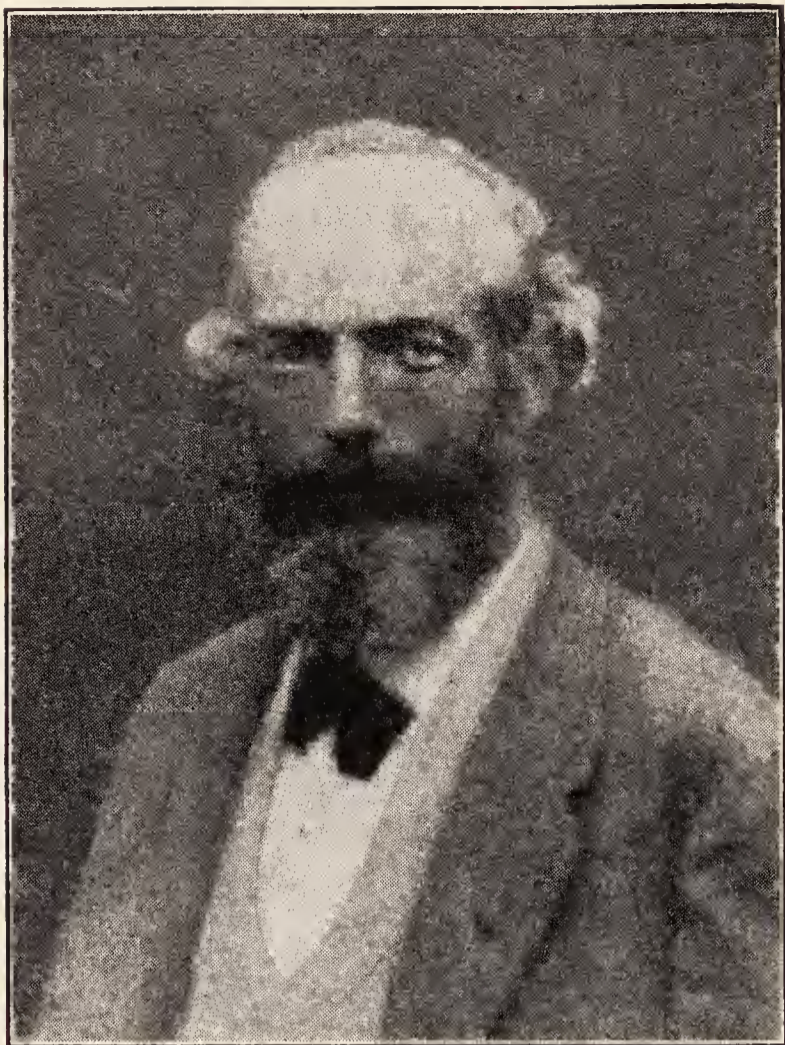


Abb. 80.
August Kekulé.

Vergrößerung einer kleinen, auf einem Sammelbild des organischen Saales im Sommersemester 1873 befindlichen Photographie, die ich Klinger verdanke.

die ich ausführlich besprechen werde. Dann nahm Kekulé in Gemeinschaft mit einer Reihe von Mitarbeitern seine schon in Gent geplanten Untersuchungen über Campher, Terpentinöl usw. auf. Kekulé hat die Ergebnisse dieser Untersuchungen nicht mehr im Zusammenhang für die Annalen bearbeitet. Um ein Gesamtbild dieser erfolgreichen Beobachtungen zu geben, habe ich sie in einem besonderen Abschnitt behandelt; sie sind hauptsächlich in den Jahren 1873/74 ausgeführt worden. Kekulé widmete sich damals dem praktischen Unterricht der Organiker, so viel es seine Amtsgeschäfte irgend erlaubten. Das geht, wie wir sehen werden, aus den zahlreichen Untersuchungen hervor, zu denen er eine Reihe von Doktoranden anregte. Aber auch den in seinem Laboratorium als Gäste arbeitenden älteren Chemikern, wie Prof. P o p p o f f, stand er hilfreich zur Seite. Er schreibt darüber am 23. Jan. 1872 an E r l e n m e y e r :

c o b u s H e n d r i c u s v a n ' t H o f f aus Rotterdam, W a l t h e r S p r i n g aus Lüttich, N i c o l a s F r a n c h i m o n t aus Leiden, A l e x a n d e r P o p p o f f aus Warschau, P a u l C h r u s t s c h o f f aus Char-kow, Dr. F i t t i c a aus Jena, Prof. A n t o n F l e i s c h e r aus Klausenburg, Prof. V i c t o r v o n R i c h t e r aus Alexandria in Russisch-Polen.

In jener Zeit hielt sich Kekulé aus eignen Mitteln einen Privatassistenten, der ihn bei seinen wissenschaftlichen experimentellen und literarischen Untersuchungen zu unterstützen hatte. Das war 1872 F r a n c h i m o n t, mit dem er das Triphenylmethan entdeckte und die Bildung von Anthrachinon bei der Darstellung von Benzophenon beobachtete, Arbeiten,



Abb. 81. Norderweiterungsbau des Chemischen Instituts in Bonn.

Eine weitere Mittheilung von Popoff über das eben genannte Thema hoffe ich Ihnen noch vor dem 15. Febr. einsenden zu können. Diese Popoff-Arbeiten fressen auch noch Löcher in meine ohne dieß zerstückelte Zeit. Die Revision der Arbeit, die sich jetzt in Ihren Händen befindet, hat mir so viel Mühe gemacht, daß ich es vorziehe, Alles von Anfang an selbst zu schreiben ¹⁾.“

Als nach dem siegreichen Krieg 1870/71 die Lehrkanzeln der neu gegründeten deutschen Universität in Straßburg 1872 zu besetzen waren, verbreitete sich das Gerücht, Kekulé würde dorthin berufen werden. Das mag auch anfangs die Absicht der Reichsregierung gewesen sein, aber schließlich erhielt Kekulé's erster Schüler, Adolf von Baeyer, der ausgezeichnete Experimentator, den Ruf und nahm ihn an.

Der Norderweiterungsbau des chemischen Instituts.

Das nach A. W. Hofmann's Plänen ausgeführte chemische Institut enthielt drei Arbeitssäle, in denen zusammen 60 Praktikanten bequem Platz fanden, der eine war für qualitative Analyse — der Anfängersaal —, der zweite für quantitative Analyse, der dritte für die Organiker bestimmt. Unter Kekulé's Leitung füllte sich bald das Institut, so daß die drei Säle kaum ausreichten. Auch hatte Kekulé die Absicht, für physikalisch-chemische Arbeiten einen geeigneten Raum verfügbar zu machen. Ferner wollte er einen praktischen chemischen Unterricht für die Mediziner einführen. Diese Pläne konnten nur durch eine Institutserweiterung verwirklicht werden, die von Kekulé im Januar 1873 beantragt und durch den damaligen Kurator Beseler auf das nachdrücklichste betrieben worden ist. Die Baukosten, auf 26 700 Thaler veranschlagt, wurden in den Staatshaushalt 1874 aufgenommen, mit dem Bau aber bereits 1873 begonnen, der jedoch erst 1876 dem praktischen Unterricht zugänglich war. Der Norderweiterungsbau fügte sich ohne Störung in die feine Hochrenaissance-Architektur des Hofmann'schen Baues ein. Durch diese Erweiterung erhielt das chemische Institut einen geräumigen Arbeitssaal im Erdgeschoß für länger andauernde präparative Arbeiten, die einen größeren Apparateaufbau nötig machten. Darüber liegt im erhöhten Erdgeschoß ein eben

¹⁾ Gemeint sind die beiden Abhandlungen: A. **161**, 285—304 (26. 2. 1872): „Ueber die Oxydation der Ketone“; von A. Popoff und A. **162**, 151—160 (26. 3. 1872): „Die Oxydation der Ketone als Mittel zur Bestimmung der Constitution der fetten Säuren und der Alkohole“; von A. Popoff.

so großer Saal, den Kekulé zur Ausführung physikalisch-chemischer Versuche bestimmte. Einen dritten Saal im ersten Stockwerk richtete Kekulé für den praktischen Unterricht der Mediziner in Chemie ein. Im Dachgeschoß stellte Kekulé einen großen Wasserbehälter auf, der vollgepumpt werden mußte und von dem aus sämtliche Arbeitsplätze des Instituts das Wasser erhielten. Natürlich war der Druck nicht genügend, um mit Wasserstrahlpumpen niedrige Drucke zu erzielen. Das besserte sich erst, als mehrere Jahre später das Bonner Wasserwerk entstand, dessen auf dem Nordostende des Venusberges über Poppelsdorf gelegener großer Wasserbehälter dem chemischen Institut Wasser unter drei Atmosphären Druck lieferte. Erst dann ließ sich die Methode der Destillation unter vermindertem Druck mit der Wasserstrahlpumpe im Bonner Institut ausbilden.

Durch den Erweiterungsbau war Kekulé eine große Arbeitslast aufgebürdet. In Anerkennung seiner Verdienste um die Universität erhielt er im Dezember 1873 den Titel „Geheimer Regierungsrath“.

Am 18. April 1873 starb an den Folgen einer Lungenentzündung Justus von Liebig zu München und die Augen seiner Fachgenossen richteten sich auf Kekulé, in dem sie den würdigsten Nachfolger seines berühmten Lehrers sahen. Zunächst blieb die Stelle unbesetzt.

Kekulé tritt in die Redaktion der Annalen ein und beteiligt sich an der Neureglung der Statuten der Deutschen Chemischen Gesellschaft.

Nach Liebigs Tod machten sich sofort von neuem Bestrebungen geltend, die von ihm begründeten und zu hohem Ansehen gelangten Annalen der Chemie und Pharmazie in ein engeres Verhältnis zu der in Berlin 1868 entstandenen Deutschen Chemischen Gesellschaft zu bringen, die völlig unter dem Einfluß von A. W. Hofmann stand. Ich habe bereits erzählt, daß noch zu Liebigs Lebzeiten, als Kopp die geschäftliche Redaktion der Annalen niederlegte, Volhard, Liebigs letzter Assistent, und Erlenmeyer in die Redaktion eintraten. Erlenmeyer, der die Geschäfte besorgte, gelang es, Kekulé für die Annalen, wenn ich so sagen darf, wieder einzufangen.

Nach Liebigs Tod bestimmte Erlenmeyer im Einverständnis mit den Mitredakteuren sowohl A. W. Hofmann als Kekulé, in die Redaktion der Annalen einzutreten. Aus dem Titel schied von da an — Band 173 — die Pharmazie aus, er hieß nunmehr „Liebigs *Annalen der Chemie*.“

In einem Brief vom 30. Juni 1874 an Kekulé erzählt Erlenmeyer, daß ihm A. W. Hofmann sofort nach seinem Eintritt in die Redaktion der Annalen, eine schon in den „Berichten“ veröffentlichte Abhandlung für die Annalen eingereicht habe, deren Aufnahme Erlenmeyer ablehnte. A. W. Hofmann nahm das so übel, daß er keine Abhandlung mehr in den Annalen zum Abdruck brachte.

Allein auch an der Entwicklung der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin beteiligte sich damals Kekulé, deren Statuten zur Befriedigung berechtigter Wünsche der auswärtigen Mitglieder einer Neuordnung bedurften. Unterstützt von Erlenmeyer und Volhard hatte Kekulé 1873 u. a. beantragt, daß nur ausländische Chemiker zu Ehrenmitgliedern gewählt werden könnten. Noch ehe über diesen Antrag verhandelt worden war, wählte die Deutsche Chemische Gesellschaft in der Generalversammlung vom 14. Dez. 1873 folgende Gelehrte zu Ehrenmitgliedern: Frankland, Stas, Williamson, Kekulé, Wurtz, Cannizzaro, Fresenius, von Schroetter, Zinin und Brodie¹⁾. Kekulé war sofort entschlossen diese Ehrung abzulehnen und nahm nach Weihnachten 1873 in Berlin an einer Sitzung der Kommission zur Statutenänderung teil, in der er seine Ansichten zur Geltung brachte und, nach Bonn zurückgekehrt, in folgendem Schreiben²⁾ die Wahl dankend ablehnte:

„Bonn, den 10. Januar 1874.

An

den verehrlichen Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin.

In der am 15. Dezbr. 1873 abgehaltenen Generalversammlung hat die Gesellschaft mir die unverdiente Ehre erwiesen, mich zu ihrem Ehrenmitglied zu ernennen.

So schmeichelhaft diese Ernennung auch sein mag, so bin ich — nachdem ich vor kurzem den Antrag gestellt habe, man möge in Zukunft deutsche Chemiker nicht mehr zu Ehrenmitgliedern der Deutschen Chemischen Gesellschaft ernennen, und so lange ich mich der Hoffnung hingeben darf, diesen Antrag bei einer demnächstigen Statutenänderung zur Geltung zu bringen — sowohl aus Gründen der Consequenz, als der Zweckmäßigkeit veranlaßt, die mir zgedachte Ehre dankend abzulehnen.

Ich beanspruche nach wie vor das Recht und die Ehre mich in gewohnter Weise an den Arbeiten der Gesellschaft zu betheiligen.

Mit vorzüglicher Hochachtung
Aug. Kekulé.

¹⁾ B. 6, 1600 (1873).

²⁾ B. 7, 1 (1874).

Die Beratung der Kommission, die aus den HH. Erlenmeyer, Hlasiwetz, A. W. Hofmann, A. Kekulé, E. Kopp, Lieben, Liebreich, Martius, Lothar Meyer, Rammelsberg und Scheibler bestand, zeitigte einen Entwurf, der in der Außerordentlichen Generalversammlung vom 22. Juli 1876 angenommen worden ist¹⁾.

Der erste Satz von § 3 erhielt nach Kekulés von der Kommission befürworteten Antrag folgende Fassung: „Zu Ehrenmitgliedern können nur ausländische Chemiker ernannt werden und außerdem Gelehrte, welche anderen Disciplinen angehören als der Chemie, die sich aber um die Chemie hervorragende Verdienste erworben haben.“

In jener Zeit machten sich bei Kekulé zum erstenmal Ueberarbeitungserscheinungen geltend. Im Frühjahr 1874 hatte ihn Erlenmeyer besucht, dem er in einem Brief vom 18. April über die Mühe klagt, die ihm die Korrektur einer von Böttinger²⁾ eingereichten Annalen-Abhandlung verursache und der mit den Worten schließt:

Daß Sie schon wieder mit Kopfweg behaftet sind, höre ich mit großem Bedauern. Warum sind Sie auch nicht länger hier geblieben? Mir war es gestern hundeschlecht; heute geht es wieder etwas besser, aber ich bin immer noch sehr nervous.

Als ihn dann Erlenmeyer in einem Brief vom 23. Mai auffordert, baldigst eine Arbeit für die Annalen einzusenden, da ihm A. W. Hofmann, der andere neue Mitredakteur, eine Abhandlung über Vanillin in Aussicht gestellt habe, schreibt er ihm am 25. Mai:

Sie verlangen Unmögliches! Ich bin, seitdem Sie hier waren, noch nicht gesund gewesen. Bisweilen etwas besser, meist weit schlechter als damals. Ein unerträglicher Zustand nervösen Erregt- und Abgespannt-seins mit fortwährendem Ohrensausen, etc. Ich habe so ziemlich Alles versucht und fange an zu verzweifeln. Jedenfalls aber kann ich dermalen unmöglich arbeiten; ebenso wenig wie ich es seither gekonnt habe.

In einem Brief vom 17. Juni an Erlenmeyer schreibt er Folgendes über sein Befinden:

¹⁾ B. 9, 1327 (1876).

²⁾ Dr. Carl Böttinger, ein Landsmann Kekulés, war von Wintersemester 1873/74 bis Wintersemester 1874/75 analytischer Unterrichts-Assistent am Bonner chemischen Institut. Er war eine ungewöhnliche Arbeitskraft und hatte sich umfassende Kenntnisse in der Chemie erworben, allein infolge einer mangelhaften Schulbildung ließ sein Stil damals viel zu wünschen übrig; Pogg. Hdw. IV, 147.

Mit meiner Gesundheit geht es — ungerufen! — besser. Eine kleine Pfingst-reise in die Eifel hat mir sehr gut gethan, und wenn auch die rechte Arbeitslust noch nicht wiedergekehrt ist, so bin ich doch nicht mehr eigentlich krank und habe sogar Abende, an denen ich mich mit Briefschreiben und auch etwas mit Arbeit beschäftigen kann. Unglücklicher Weise haben sich tausenderlei Dinge und zum Theil sehr langweilige Schreibereien inzwischen so angehäuft, daß ein wahrhaft erschreckender Berg von Arbeit vor mir liegt und mir jedesmal, wenn ich etwas in Angriff nehme, der Muth von Neuem schwindet.

Unter diesen Umständen ist es mir für die nächsten Tage noch nicht möglich, meine Campher-arbeit für die Annalen zusammenzustellen, aber ich hoffe doch in kurzer Zeit auch daran zu kommen.

Wie wir aus Kekulés Briefen an Erl en m e y e r ersehen, hatte er die feste Absicht, sowohl seine Arbeiten über die Sulfosäuren als über den Kampfer für die Annalen vorzubereiten. Denn seine kurzen Ab-handlungen in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin sah er als vorläufige Mittheilungen an, die er nicht mit den analytischen Belegen beschwerte. Allein er kam nicht mehr dazu. Ich werde sie daher im Zusammenhang wie auch seine Triphenylmethanarbeit eingehend besprechen, ehe ich auf die im Anfang 1875 erfolgende Berufung Kekulés nach München und ihre Folgen eingehe.

Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Sulfosäuren in den Jahren 1869—1874.

*Ueber Phenolsulfosäuren und Nitrophenolsulfosäure*¹⁾.

Kekulé erinnert daran, daß er 1867 die Bildung von zwei isomeren Monosulfosäuren bei der Sulfurierung des Phenols nachgewiesen habe, der Phenol-para- und der Phenol-meta-sulfosäure. Er untersucht die Verhältnisse, unter denen die eine oder die andere der beiden isomeren Säuren vorwiegt und findet, daß bei gewöhnlicher Temperatur vorzugsweise Metasäure — unsere Phenolorthosulfosäure — entsteht. „Wird das Gemenge erwärmt, so nimmt die Bildung der Parasäure stets zu, und wenn man längere Zeit auf 100°—200° erhitzt, so ist schließlich nur Parasäure vorhanden. Daraus folgt, daß die beiden Modificationen nicht eigentlich in verschiedenen Bedingungen erzeugt werden, sondern daß die anfangs vorhandene Metasäure sich in Parasäure umwandelt. Weitere Versuche haben dann gezeigt, daß eine, aus Salzen abgeschiedene Metasäure schon beim Eindampfen im Wasserbade zum Theil, bei längerem Erhitzen vollständig in Parasäure übergeht²⁾.“

Daran knüpft Kekulé folgende Betrachtung:

„Man wird dieß wohl eine moleculare Umlagerung nennen: ich bekenne indeß, daß mir in diesem wie in ähnlichen Fällen eine moleculare Umlagerung im wahren Sinne des Wortes unwahrscheinlich erscheint. Ich glaube vielmehr, daß auch hier eine Reaction zwischen einer größeren Anzahl von Molecülen wahrscheinlich ist; so zwar, daß jedes einzelne Molecül seinen Schwefelsäurerest an ein benachbartes Molecül abgiebt, in dem gerade diejenige Modification gebildet wird, die in den gegebenen Bedingungen am meisten Beständigkeit zeigt.“

¹⁾ N. G. N. H. 1869, 97—99; B. 2, 330—332 (1869); Band II, 549.

²⁾ Jul. Obermiller bestreitet, daß die Phenolorthosulfosäure — Kekulé's Phenolmetasulfosäure — sich in Phenolparasulfosäure umwandeln läßt: B. 41, 696 (1908).

Ferner überzeugte sich Kekulé davon, daß beim Sulfurieren der „flüchtigen Modification des Nitrophenols“ dieselbe Säure entsteht, die Kolbe und Gauhe¹⁾ auf dem umgekehrten Weg, nämlich durch Einwirkung von Salpetersäure auf Phenolparasulfosäure, erhalten haben.

Wie ich weiter oben bereits erwähnte, kam 1872 Giovanni Barbaglia²⁾ nach Bonn, um unter Kekulés Leitung zu arbeiten. Da die Ergebnisse dieser Versuche auf dem Arbeitsgebiet Kekulés liegen und von ihm angeregt sind, so sollen sie hier erörtert werden.

Ueber die Benzylsulfosäure von G. Barbaglia³⁾.

Otto Böhler⁴⁾ hatte nach der von Adolf Strecker⁵⁾ entdeckten Darstellung von Sulfosäuren durch Einwirkung von schwefligsaurem Kalium auf Halogenalkyle auf Veranlassung von Strecker aus Benzylchlorid und schwefligsaurem Kalium das benzylsulfosaure Kalium bereitet. Die nach der Strecker'schen Reaktion dargestellten Sulfosäuren „durften der Art ihrer Bildung nach als saure Aether der schwefligen Säure angesehen werden. Eine vollständigere Erforschung ihrer Constitution schien also auch deßhalb von Wichtigkeit, weil aus den so gemachten Erfahrungen werthvolle Schlüsse in Betreff der Constitution der schwefligsauren Salze gezogen werden konnten“.

Um sicher festzustellen, ob im benzylsulfosauren Kalium die Sulfo-Gruppe „durch Schwefel oder durch Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Benzolkerns oder der Seitenkette in Bindung steht“, destillierte Barbaglia das benzylsulfosaure Kalium mit Cyankalium und erhielt das Nitril der α -Toluylsäure. Dadurch war festgestellt, daß die Böhler'sche Säure „den Schwefelsäurerest in dem an den Benzolkern als Seitenkette angelagerten Methyl enthält“.

Um zu entscheiden, ob der Schwefelsäurerest durch Vermittlung von Schwefel oder von Sauerstoff mit dem Kohlenstoff des Benzyls zusammenhängt, behandelte Barbaglia das benzylsulfosaure Kalium mit überschüssigem Phosphorpentachlorid und erhielt neben Phosphoroxychlorid und Thionylchlorid als Hauptprodukt Benzylchlorid. Aus diesem Ergebnis, meint Barbaglia, könne „mit ziemlicher Sicherheit“

¹⁾ A. 147, 71 (1868).

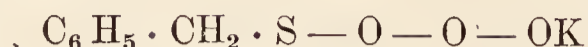
²⁾ Pogg. Hdw. III, 68; B. 25, 137 (1892).

³⁾ N. G. N. H. 1872, 53—56; B. 5, 270 (1872).

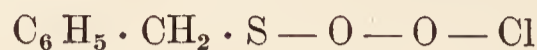
⁴⁾ A. 154, 50 (1870).

⁵⁾ A. 148, 90 (1868); Z. f. Ch. N. F. 4, 213 (1868)

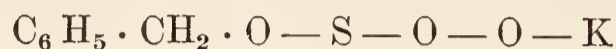
geschlossen werden, daß die Konstitution des benzylsulfosauren Kaliums nicht durch die Formel



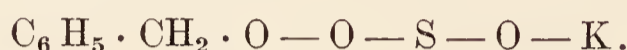
ausgedrückt wird. Denn dann hätte Benzylsulfochlorid



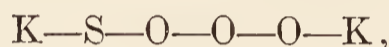
entstehen müssen, sondern durch eine der beiden Formeln



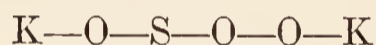
oder



Aus diesen Ergebnissen dürfe vielleicht geschlossen werden, „daß die s. g. Benzylsulfosäure keine wahre Sulfosäure, sondern vielmehr einer der zwei denkbaren sauren Benzyläther der schwefligen Säure ist; und dann weiter, daß die Constitution der schwefligsauren Salze nicht, wie man dieß in der letzten Zeit annahm, durch die Formel:



sondern vielmehr durch die Formel



ausgedrückt wird.“

Gegen Schluß dieser Abhandlung heißt es, daß Herr *Watt — Alexander Watt* aus Galashiels in Schottland — im Bonner chemischen Institut nach dem Verfahren von *Karl Bender*¹⁾ durch Kochen von Aethylenbromid mit schwefligsaurem Natron Salze der Aethylen-disulfosäure dargestellt hat. Mit Phosphorsuperchlorid scheine die Aethylen-disulfosäure, nach den von *Watt* ausgeführten Versuchen, ein Sulfochlorid zu bilden.

Kekulé ließ, wie wir sehen werden, die Arbeit von *Watt* zwei Jahre später von *Wilhelm Koenigs* wieder aufnehmen.

In einer zweiten Abhandlung

„*Ueber die Benzylsulfosäure*“; von *G. A. Barbaglia*²⁾

wird gezeigt, daß bei der Oxydation von Benzyldisulfid, bereitet aus Benzylsulfhydrat mit Brom, bei der Oxydation mit Salpetersäure dieselbe Benzylsulfosäure entsteht, die *Böhler* aus Benzylchlorid und schwefligsaurem Kalium erhalten hatte.

¹⁾ A. 148, 96 (1868).

²⁾ B. 5, 687 (1872); N. G. N. H. 1872, 138 und 144.

Durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Kaliumsulfocyanat mit Benzylchlorid bereitet Barbaglia das Benzylsulfocyanat, aus dem er jedoch durch Oxydation mit Salpetersäure nur Benzoësäure und Benzaldehyd, aber keine Benzylsulfosäure erhielt. Barbaglia sagt dann:

„Will man andererseits aus der Umwandlung der Schwefelverbindungen in Sulfosäuren den Schluß ziehen: auch in den Sulfosäuren stehe der Schwefel direct mit Kohlenstoff in Bindung, so muß die Zersetzung der Benzylsulfosäure mit Phosphorsuperchlorid anders gedeutet werden, als ich es in meiner vorigen Mittheilung that.“

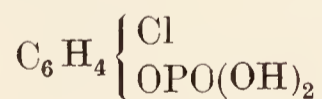
Barbaglia vereinigt sich daher mit Kekulé zu Versuchen „Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfosäuren“¹⁾.

Anknüpfend an die Beobachtung Barbaglias über die Benzylsulfosäure und die Versuche von Carius, nach denen alle Sulfosäuren von Phosphorsuperchlorid so zersetzt werden, wie die Benzylsulfosäure, führt Kekulé die nicht veröffentlichte Beobachtung an, daß phenolparasulfonsaures Kalium mit Phosphorsuperchlorid Bichlorbenzol gibt.

Nunmehr zeigen Barbaglia und Kekulé, daß äquimolekulare Mengen benzolsulfonsaures Kalium und Phosphorsuperchlorid neben Phosphoroxychlorid fast nur Benzolsulfochlorid liefern, aus dem beim Erhitzen mit Phosphorsuperchlorid auf 200°—210° Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid und Chlorbenzol entstehen nach der Gleichung



Aus phenolparasulfosaurem Kali wurden bei der Destillation mit Phosphorsuperchlorid neben Schwefeldioxyd, Thionylchlorid, Phosphoroxychlorid das bei 53—54° schmelzende gewöhnliche Bichlorbenzol und eine bei 264°—266° siedende ölförmige Flüssigkeit erhalten, die mit Wasser in den bei 80°—81° schmelzenden sauren Phosphorsäure-äther des Monochlorphenols übergeht.

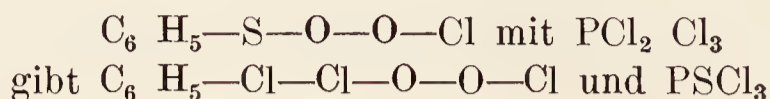


„Schwer zu deuten bleibt immer noch die Zersetzung der Sulfochloride durch Phosphorsuperchlorid.

„Da aus dem Chlorid der Sulfosäure bei weiterer Einwirkung von Phosphorchlorid, unter Loslösen des offenbar an Kohlenstoff gebundenen

¹⁾ N. G. N. H. 1872, 156—159; B. 5, 875—878 (1872); Band II, 552.

Schwefels, ein Chlorsubstitutionsproduct gebildet wird, so muß man annehmen, es werde jetzt der Schwefel gegen zwei Chloratome ausgetauscht:



„Dabei müßte, neben dem Chlorsubstitutionsproduct, Phosphorsulfochlorid und das noch unbekanntes Chloroxyd: $\text{O}_2 \text{Cl}_2$ gebildet werden, die sich dann weiter in Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid umsetzen müssen.“

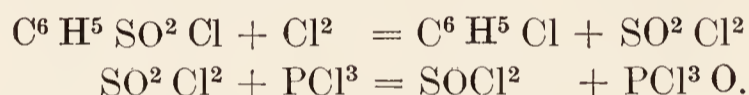
Dieser Auffassung widersprach sofort A. Michaelis in einer Mitteilung

„Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Sulfochloride“ nach G. A. Barbaglia und Aug. Kekulé¹⁾.

Er wies darauf hin, daß Sulfurylchlorid mit Phosphorchlorür reduziert wird, indem sich Thionylchlorid und Phosphoroxychlorid bilden:



Bei der hohen Temperatur 200° — 210° sei der größte Teil des Phosphorsuperchlorids in Phosphorchlorür und Chlor zerfallen und die Zersetzung des Benzolsulfochlorids gehe nach folgenden Phasen vor sich:

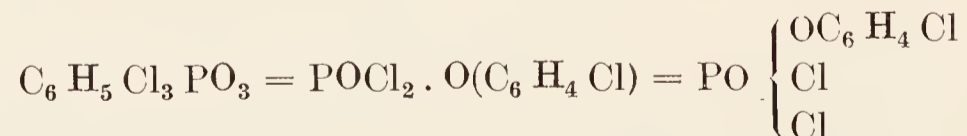


Denn Otto²⁾ habe es wahrscheinlich gemacht, daß Benzolsulfochlorid durch Chlor im Sonnenlicht im Chlorbenzol und Sulfurylchlorid gespalten wird.

Mit dem ihm von Körner empfohlenen Italiener Dario Gibertini setzte Kekulé die mit Barbaglia begonnenen Versuche

„Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Phenolparasulfosäure“³⁾

fort. Sie zeigen, daß das bei 265° — 267° siedende Oel, eine farblose stark lichtbrechende Flüssigkeit, nach der Analyse die Formel



besitzt. Die Verbindung entspricht also dem Chlorphosphorsäureäthyläther (Aethylphosphorsäurechlorid), welchen Wichelhaus⁴⁾ vor

¹⁾ B. 5, 929 (1872).

²⁾ A. 141, 93 (1866).

³⁾ B. 6, 943; Band II, 555.

⁴⁾ A. Suppl. 6, 257 (1868).

einiger Zeit beschrieben hatte. Mit Wasser setzt sich dieses Chlorid um unter Bildung der von *Barbaglia* und *Kekulé* beschriebenen „*Chlorphenylphosphorsäure*“ aus der mit Phosphorpentachlorid wieder „*Chlorphenylphosphorsäurechlorid*“ neben Dichlorbenzol gebildet wird. Erhitzt man die Chlorphenylphosphorsäure mit Wasser, so spaltet sie sich in das bei $80,5^{\circ}$ — 81° schmelzende, bei 217° siedende Monochlorphenol, identisch mit dem Monochlorphenol aus Phenol, das *Petersen*²⁾ durch Schmelzen mit Kalihydrat in Hydrochinon übergeführt hat. „Diese Beobachtung“, bemerkt *Kekulé*, „ist im Widerspruch mit der von mir früher gemachten Angabe, nach welcher beim Schmelzen von Phenolparasulfat mit Kali Resorcin entsteht. Ich muß übrigens bekennen, daß mir meine frühere Beobachtung schon seit lange zweifelhaft erscheint, und daß diese Zweifel mich veranlaßt haben, die früheren Versuche wieder aufzunehmen.“

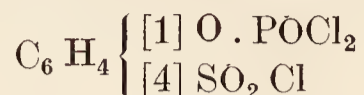
In jener Zeit waren eine Reihe von Chemikern mit der Ordnung der Benzolsubstitutionsprodukte in Reihen, deren Substituenten die gleiche Stellung einnehmen, und der Bestimmung der absoluten Stellung der Substituenten beschäftigt. Der Bahnbrecher ist, wie ich früher dargelegt habe, *Wilhelm Körner* gewesen, der zur Unterscheidung der drei isomeren Disubstitutionsprodukte des Benzols die Vorsilben Para, Meta und Ortho einführte. Er verstand unter der Paraverbindung das 1,4-Isomere, unter der Metaverbindung das 1,2-Isomere, unter der Orthoverbindung das 1,3-Isomere. Später einigte man sich bekanntlich dahin, das 1,2- als Ortho-, das 1,3- als Meta-Disubstitutionsprodukt zu bezeichnen.

In einer ausführlichen *Annalen*-Abhandlung über seine Sulfosäure-Arbeiten würde *Kekulé* wohl sicher auch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Salicylsäure — seine erste Experimental-Untersuchung in Gent — mit der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenolparasulfosäure verglichen haben. Damals hatte *Kekulé* das erste Produkt der Reaktion, das *o*-Chlorcarbonylphenyl-orthophosphorsäure-dichlorid nicht erhalten können, das zu isolieren *Couper* gelungen war.

Aehnlich liegen die Verhältnisse bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Phenolparasulfosäure. Auch bei dieser Reaktion entging *Kekulé* das erste Produkt der Reaktion, das

¹⁾ B. 6, 375 (1873).

p-Chlorsulfonyl-phenyl-ortho-phosphorsäuredichlorid ¹⁾:



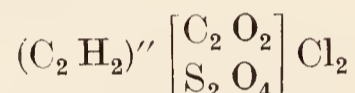
Auf Veranlassung von Kekulé untersuchte Wilhelm Königs ²⁾ die „Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Aethylensulfosäure“ ³⁾.

Er erhielt aus dem äthylen-disulfosaurem Kalium mit Phosphorsuperchlorid das bei 91° schmelzende Aethylendisulfochlorid, $\text{C}_2\text{H}_4(\text{SO}_2\text{Cl})_2$, aus diesem mit Phosphorsuperchlorid das Chloräthionsäurechlorid und daraus mit Phosphorsuperchlorid das Aethylenchlorid.

Auch die nachfolgenden Abhandlungen sind von Kekulé angeregt und in den theoretischen Ansichten weitgehend beeinflusst.

„Ueber die Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Essigschwefelsäure“ berichtet Rudolph Siemens ⁴⁾.

Die Versuche waren dazu bestimmt, eine Angabe von Carl Vogt ⁵⁾, einem Schüler von Kolbe, zu prüfen, der angegeben hatte, aus dem Chlorid der Essigschwefelsäure:



entstehe durch Reduktion Thiacetsäure $(\text{C}_2\text{H}_3) [\text{C}_2\text{O}_2] \text{S} \cdot \text{HS}$. Die Bildung der Thiacetsäure schien wenig wahrscheinlich, vielmehr sollte Thioglykolsäure gebildet werden. Siemens erhielt bei der Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf essigschwefelsaures Natrium das Chloressigschwefelsäure-dichlorid; das mit Zinn und Salzsäure reduziert Thioglykolsäure gab.

„Beiträge zur Kenntniß des Aethylphenols und der Aethylbenzolsulfonsäuren“ von P. Chrustschoff ⁶⁾

zeigen, daß Aethylenphenol beim Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid Aethylen abspaltet, sich also ähnlich verhält wie Thymol und Carvacrol. Wie das Phenol, so gibt auch das Aethylbenzol beim Sulfurieren zwei isomere Aethylbenzolsulfosäuren.

Julius Beckmann ⁷⁾ beschreibt in einer Abhandlung:

„Ueber einige Derivate des Benzophenons“

¹⁾ A. 358, 92 (1907); 415, 51 (1917). ²⁾ Pogg. Hdw. IV, 779; B. 45, 378 (1912).

³⁾ B. 7, 1163 (1874); vgl. Inaug.-Diss. Bonn 1875. ⁴⁾ B. 6, 659 (1873).

⁵⁾ A. 119, 153 (1861). ⁶⁾ B. 7, 1165 (1874).

⁷⁾ B. 6, 1112 (1873); 8, 992 (1875). Vgl. über Benzophenonsulfon: Graebe und Schultess A. 263, 10 (1891).

die Bildung von Benzophenonsulfon neben Benzophenondisulfosäure beim Behandeln von Benzophenon mit rauchender Schwefelsäure. Aus dem Natriumsalz der Benzophenondisulfosäure bereitete er mit Fünffach-Chlorphosphor das Dichlorid.

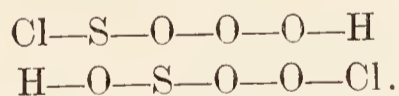
Bei der Formulierung der Schwefelsäure und der aromatischen Sulfosäuren, sowie ihrer Chloride hielt Kekulé an der Annahme der konstanten Zweiwertigkeit des Schwefels fest, worin bei ihm der nachhaltige Einfluß von Gerhards Typentheorie unverkennbar ist. Dem gegenüber verfochten Butlerow¹⁾ und Erlenmeyer²⁾ die Vier- und Sechswertigkeit des Schwefels in seinen Sauerstoffverbindungen. Ferner trat ihm auch Blomstrand entgegen, der in seinem eigenartigen Buche: „Die Chemie der Jetztzeit“³⁾ die wechselnde Valenz des Schwefels befürwortete. In einer Abhandlung: „Zur Kenntniß der gepaarten Säuren des Schwefels“⁴⁾ erörtert er eingehend Kekulé's Ansichten über den Bau der Sauerstoffsäuren des Schwefels und der Sulfosäuren, denen er seine Formeln für diese Verbindungen gegenüber stellt. Blomstrand erhielt bei der Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf Toluolsulfochlorid

IIVI

das toluolschwefligsaure Kalium $\text{KSSO}^2\text{C}^7\text{H}^7$, in dem er das eine Schwefelatom zwei-, das andere sechswertig annahm.

Kekulé's Annahme der konstanten Zweiwertigkeit des Schwefels liegt auch den damals im Bonner chemischen Institut ausgeführten Untersuchungen von Max Müller und von Walter Spring zu Grund; der letztere wiederholte die Versuche von Blomstrand über toluylschweflige Säure.

„Zur Kenntniß von Monochlorschwefelsäure“ von Max Müller⁵⁾. Der Autor geht von der Voraussetzung aus, daß die Schwefelsäure unsymmetrisch konstituiert ist. Dann könnten folgende zwei isomere Monochlorschwefelsäuren existieren:



M. Müller leitet Aethylen in Monochlorschwefelsäure ein und er-

¹⁾ Z. f. Ch. **6**, 507 (1863); Lehrbuch der organischen Chemie, S. 673 (1868).

²⁾ Z. f. Ch. **7**, 633 (1864).

³⁾ Heidelberg 1869. S. 156 und folg. Ich hebe hervor, daß Blomstrand die von Kolbe damals bevorzugten Formeln alle umändert in Formeln, die er mit den Gerhardt'schen Atomgewichten bildet. Das gibt natürlich ein falsches Bild von Kolbe's Anschauungen.

⁴⁾ B. **3**, 962 (1870); **4**, 715 (1871); **5**, 1084.

⁵⁾ B. **6**, 227 (1873).



Abb. 82. Walther Spring,
Bild aus dem Jahre 1890.
A. K.-Z.

hält den Chlorschwefelsäure-äthyläther, für dessen Formulierung entsprechend den beiden Formeln für die Chlorschwefelsäuren ebenfalls zwei Möglichkeiten bestehen und den M. Müller auch aus Schwefelsäureanhydrid mit Chloräthyl gewann.

In einer zweiten Abhandlung „*Ueber Oxymethansulfosäure und Oxymethandisulfosäure*“¹⁾ beschreibt M. Müller die Bildung dieser beiden Säuren bei der Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf mit Schwefelsäure versetzten Methylalkohol.

In einer dritten Abhandlung „*Ueber Oxypropansulfosäure und die Verbindung des Acroleins mit den sauren schwef-*

lignsauren Alkalien“²⁾, erörtert M. Müller zunächst die Formeln der vom normalen Propylalkohol und vom Isopropylalkohol theoretisch ableitbaren fünf isomeren Oxypropansulfosäuren. Durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf normalen Propylalkohol erhielt M. Müller dieselbe Oxypropansulfosäure, deren Kaliumsalz durch Vereinigung von Allylalkohol mit saurem schweflignsaurem Kalium entsteht. Aus Acrolein bildet sich mit saurem schweflignsaurem Kalium das Kaliumsalz der sulfo-acroleinschwefligen Säure und bei der Reduktion dieser Säure mit Natriumamalgam ebenfalls Oxypropansulfosäure.

Den zu jener Zeit bei Kekulé arbeitenden Walther Spring³⁾ aus Lüttich veranlaßte Kekulé, die Polythionsäuren zu untersuchen und Spring verfaßte seine beiden folgenden Abhandlungen. In der ersten Abhandlung

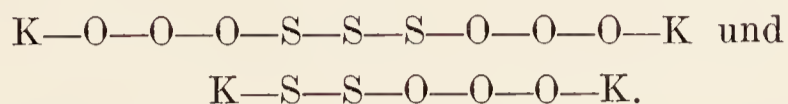
¹⁾ B. 6, 1031 (1873).

²⁾ B. 6, 1441 (1873).

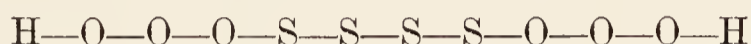
³⁾ Pogg. Hdw. III, 1275; IV, 1423; V, 1194. B. 44, 2270 (1911).

„Beiträge zur Kenntniß der Polythionsäuren“¹⁾)

teilt Spring mit, daß er durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf neutrales schwefligsaures Kalium neben unterschwefligsaurem Kalium auch trithionsaures Kalium erhalten haben, zwei Salze, denen er folgende Formeln beilegt:



Da aus dem unterschwefligsauren Kalium mit Jod tetrathionsaures Kalium entsteht, so komme der Tetrathionsäure die Formel:

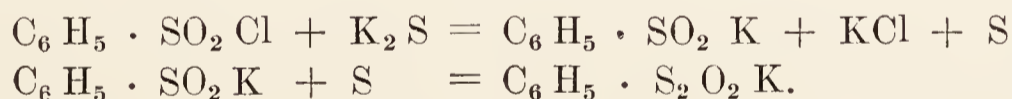


zu.

In einer zweiten Abhandlung

„Weitere Beiträge zur Kenntniß der Polythionsäuren“²⁾)

wendet sich Spring gegen Blomstrands Erklärung der Bildung der toluolunterschwefligen Säure aus Toluolsulfochlorid und Kaliumsulfhydrat. Spring führte einen ähnlichen Versuch mit Benzolsulfochlorid aus, das er mit Schwefelkalium umsetzt. Er beobachtete daneben ein Ausscheiden von Schwefel, der sich nachher wieder auflöste, und die Lösung enthielt alsdann das benzolunterschwefligsaure Kalium. Spring nimmt an, daß die Reaktion in folgenden Phasen verlaufen war:



Daraus zieht Spring folgenden Schluß: „Jetzt wird, wenigstens für diese Säuren, auch ein Valenzwechsel des Schwefels unwahrscheinlich, denn man wird kaum annehmen können, daß bei der Blomstrand'schen Reaction der sechswerthige Schwefel erst in vierwerthigen übergeht, um sich sofort wieder in sechswerthigen zu verwandeln.“

An diese Versuche reihten sich Beobachtungen über Bildungsweisen und Zersetzungsreaktionen von Polythionsäuren, die im weiteren Verlauf Spring veranlaßten, die Existenz der Pentathionsäure in Abrede

¹⁾ B. 6, 1108 (1873).

²⁾ B. 7, 1157 (1874).

zu stellen¹⁾. Diese Ansicht bekämpfte einige Jahre später Debus²⁾ erfolgreich.

Noch von einer anderen Seite erfolgte ein Angriff auf Kekulé's Formulierung der Schwefelsauerstoffverbindungen. In A. W. Hofmann's Laboratorium arbeitete 1873 Georg A. Smith über die Sulfurierung der Allylaniline. In einer Monographie „*Entbindung der theoretischen Ansichten über die gepaarten Schwefelverbindungen*“³⁾, die Smith seinem Lehrer A. W. Hofmann widmete, beschäftigte er sich in Kapitel XI „*Entwicklung atomistischer Ansichten seitens der Anhänger der Typentheorie*“ eingehend mit Kekulé's Annahme der konstanten Zweiwertigkeit des Schwefels, die er die typisch-atomistische nennt. Er stellt dort eingehend und überzeugend alle bekannten Tatsachen zusammen, die gegen Kekulé und für Blomstrand sprachen.

Auch Kekulé's in Gent ausgeführte Versuche „*Ueber einige schwefelhaltige Abkömmlinge des Benzols und des Phenols*“, die ich bereits besprochen habe, fanden im Bonner Laboratorium 1874 eine Fortsetzung durch Friedrich Krafft in zwei Abhandlungen „*Ueber Thiobenzol und Thioanilin*“⁴⁾.

Ueberblickt man die Fülle der teils in Gent teils in Bonn von Kekulé und seiner Schule ausgeführten Untersuchungen über die Schwefelsauerstoffverbindungen und die aromatischen Sulfide, so war es in der Tat keine leichte Aufgabe, die Ergebnisse aller dieser Arbeiten zu einer oder mehreren Abhandlungen für die Annalen zusammenzufassen. Daher ist es verständlich, daß Kekulé, als seine Arbeitskraft nachließ, nicht mehr seine mehrfach ausgesprochene Absicht, diese Annalen-Abhandlungen zu schreiben, ausführte. Dieselbe Ursache verhinderte Kekulé, wie schon gesagt, an der Zusammenfassung seiner in Gent geplanten, in Bonn im Verein mit einer Reihe seiner Schüler ausgeführten Arbeiten im Camphergebiet, zu deren Besprechung ich jetzt übergehe.

¹⁾ A. 199, 97 (1879); 213, 329 (1882). ²⁾ A. 244, 76 (1888).

³⁾ Berlin. Verlag von Robert Oppenheim. 1876.

⁴⁾ B. 7, 384, 1164 (1874). Inaug.-Diss. Bonn 1874, Kekulé gewidmet.

Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Campher, Terpentinöl, Cymol, Thymol, Carvol und Carvacrol. 1867—1874.

In seiner Abhandlung „*Ueber die Constitution des Mesitylens*“¹⁾ bemerkt Kekulé: „Die Constitution des Phorons führt direct zu einer Ansicht über die etwaige Constitution der Camphersäure und des Camphers und folglich auch des Borneens und der isomeren Kohlenwasserstoffe (Terpentinöl).“ Er fügt hinzu: „Ich will indeß späteren Versuchen nicht allzusehr vorgreifen, umsomehr, da nur neue Thatsachen zu Gunsten der einen oder der anderen der jetzt möglichen Hypothesen entscheiden können“ (S. 353).

Allein die Grundlage dieser Betrachtung war unzutreffend, nämlich die Annahme der Identität von Phoron aus Campher und Phoron aus Aceton.

Das Campherphoron hatten Charles Gerhardt und Liès-Bodart²⁾ durch Erhitzen von camphersaurem Kalk erhalten und es, um seine Aehnlichkeit mit Aceton, Butyron, Suberon hervorzuheben, Phoron genannt. Unter den Kondensationsprodukten von Aceton mit Kalk hatte Rudolf Fittig³⁾ ein Produkt herausfraktioniert, das ihm mit Phoron aus camphersaurem Kalk identisch zu sein schien. In der Tat sind die beiden Phorone verschieden; freilich ist die Constitution des Campher-Phorons⁴⁾ erst 1893 aufgeklärt worden.

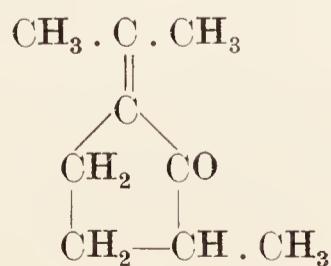
¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 217 (1867).

²⁾ Compt. rend. par Aug. Laurent et Ch. Gerhardt 5, 385 (1849); vgl. A. 72, 293 (1849).

³⁾ A. 110, 32 (1859).

⁴⁾ Wilhelm Königs und Eppens, B. 25, 260 (1892); 26, 810 (1893); Julius Brecht, B. 26, 3053 (1893); Wilhelm Kerp und Friedrich Müller, A. 299, 206 (1897); Otto Wallach und Fr. Collmann, A. 331, 318 (1904).

Campherphoron hat die Formel:



Zu den ersten Arbeiten, die Kekulé in Bonn aufnahm, gehörten seine Untersuchungen über den Campher, die er teils anregte, teils mit seinen Assistenten und Kollegen selbst ausführte. Die erste Mitteilung aus seinem neuen Institut handelt

„*Ueber eine neue Darstellungsweise des Cymols aus Campher und ein Oxyderivat des Cymols*; von Dr. Robert Pott¹⁾),

der damals Assistent am chemischen Institut der landwirtschaftlichen Akademie zu Poppelsdorf war.

„Um über die Constitution des Camphers neue Anhaltspuncte zu gewinnen, schien es von Interesse, die dem Campher entsprechenden Schwefelverbindungen darzustellen.“ Pott ließ daher das von Kekulé als Mittel zur Substitution von Sauerstoff durch Schwefel in die organische Chemie eingeführte Phosphorsulfid auf Campher einwirken. „Es zeigte sich, daß so kein schwefelhaltiger Abkömmling des Camphers gebildet wird, daß vielmehr unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff reichliche Mengen von Cymol überdestilliren.“

Das aus dem cymolsulfosauren Kali mit schmelzendem Kali hergestellte Oxycymol ist isomer mit Thymol. Denselben Versuch der Verschmelzung des aus cymolsulfosaurem Kali — gewonnen aus Cymol des Samens von Ptychotis-Ajowan und aus Thymian-Cymol — mit Kali stellte zu gleicher Zeit Kekulé's Freund Hugo Müller²⁾ in London an und erhielt so das Cymolphenol, das er vom Thymol verschieden fand.

Einige Jahre später untersuchte Friedrich Landolph³⁾, ein Schweizer, im Bonner chemischen Institut das Cymol aus Campher eingehender; er stellte ein Bromcymol dar, oxydierte es zu Bromtoluylsäure und bereitete ein Nitrocymol.

Wilhelm Dittmar und Aug. Kekulé⁴⁾ zeigten bald nach der Veröffentlichung von Pott, daß bei der Destillation von Campher mit Phosphorpentasulfid neben Cymol stets phenolartige Körper auf-

¹⁾ B. 2, 121 (1869); ausführlicher N. G. N. H. 1869 S. 32—34.

²⁾ B. 2, 130 (1869).

³⁾ B. 5, 267 (1872); 6, 936 (1873); vgl. S. N. G. N. H. 1872 S. 56. Inaug.-Diss. „*Ueber einige neue Schwefelderivate des Cymols*.“ Bonn. 1872.

⁴⁾ Ann. 162, 339 (1872). N. G. N. H. 1870 S. 203.

treten, und Kekulé veranlaßte August Fleisch¹⁾, diese Nebenprodukte bei der Einwirkung von Schwefelphosphor auf Campher zu bearbeiten. In einer Abhandlung

„*Ueber einige Schwefelderivate des Cymols*“

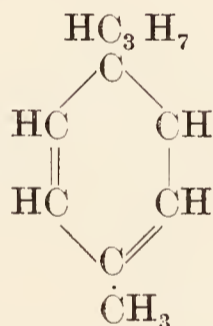
wird das neben dem Cymol auftretende Thiocymol beschrieben, das durch Oxydation in Cymolbisulfid und in Sulfotoluylsäure übergeht. Durch Verschmelzen der Sulfotoluylsäure wird eine Oxytoluylsäure und Oxyterephthalsäure gewonnen.

Inzwischen hatte Kekulé auch das Terpentinöl in den Kreis seiner Versuche gezogen. In einer Mitteilung

„*Neue Umwandlung des Terpentinöls in Cymol*“²⁾

berichtet er, daß er in Gemeinschaft mit Bruylants³⁾ aus Terpentinöl mit Jod in beträchtlichen Mengen Cymol erhalten habe. Schon kurz vorher haben Barbier⁴⁾ einer- und Alphons Oppenheim⁵⁾ andererseits aus Terpentinöl mit Brom Cymol gewonnen. Barbier zerlegt das zunächst entstandene Bibromid durch Destillation für sich, Oppenheim zersetzt es in geschlossenen Röhren durch Erhitzen mit Anilin.

Oppenheim gibt daher dem Terpentinöl die Formel



bei Annahme von Baeyers⁶⁾ Anschauung, daß die Doppelbindung im Benzolkern am leichtesten gelöst wird dort, wo Alkoholradikale eingetreten sind.

Kekulé sieht ebenfalls in dem Terpentinöl ein Hydrocymol. „Fraglich bleibt also nur die relative Stellung dieser beiden doppelten Bindun-

¹⁾ B. 6, 478 (1873); vgl. N. G. N. H. 1872, S. 59—62; 154—155. Inaug.-Diss. „*Ueber einige neue Schwefelderivate des Cymols.*“, Bonn. 1872.

²⁾ B. 6, 437 (1873); vgl. S. N. G. N. H. S. 52—54.

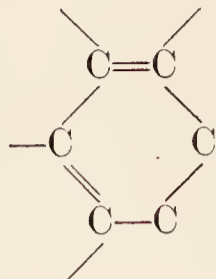
³⁾ Geb. 10. Jan. 1850 in Löwen in Belgien.

⁴⁾ C. r. 74, 194 (1872); B. 5, 215 (1872).

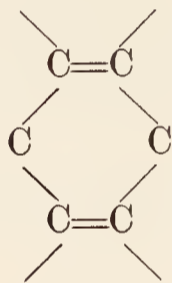
⁵⁾ B. 5, 94; 628 (1872).

⁶⁾ B. 1, 128 (1868).

gen. Wollte man das Terpentinöl für ein Hydrocymol im wahren Sinne des Wortes halten, so müßten die doppelten Bindungen in folgender Stellung angenommen werden:

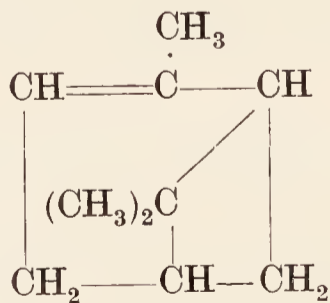


„Dann wäre eine durch einfache Reactionen erfolgende Umwandlung in Cymol schwerer zu deuten; denn wenn ein Haloïd eine der doppelten Bindungen sprengt, und das entstandene Additionsproduct dann zwei Molecüle Wasserstoffsäure verliert, so würden entweder zwei Kohlenstoffatome in dreifache Bindung treten, oder es kämen zwei doppelte Bindungen auf dasselbe Kohlenstoffatom. Es erscheint daher wahrscheinlicher, daß der Kohlenstoffkern des Terpentinöls die folgende Structur besitzt:



„Wenn sich jetzt beispielsweise Jod addirt und dann zwei Mol. Jodwasserstoff austreten, so kommen drei doppelte Bindungen genau in die relative Stellung, wie dieß bei dem Benzol und allen aromatischen Kohlenwasserstoffen angenommen wird.“

Man wird die Richtigkeit dieser Ueberlegung zugeben müssen, wenn man die Voraussetzung annimmt, daß das Terpentinöl — sein Hauptbestandteil bekam später den Namen Pinen — ein Dihydrocymol ist. Erst nach einer Reihe von Jahren ist die Konstitution des Pinens ermittelt worden, wonach ihm die Formel



zukommt.

Damals regte Kekulé bei seinen Schülern Versuche über diese Körper-

gruppen an. Aus Briefen des jungen van't Hoff an seine Eltern — er war einer der Ausländer, die das neue chemische Institut bevölkerten — entnehme ich folgende Stellen¹⁾:

Links liegt das Auditorium, wo sich täglich hundert der gebildetsten jungen Leute aus etwa zehn Kulturstaaten versammeln, um Kekulé zu sehen und zu hören, den Mann, dessen Ruhm sich über einen halben Weltteil erstreckt.

Es liegt etwas Bezauberndes darin, jemand zu sehen, der berühmt ist; er steht allein, außerhalb Liebe oder Freundschaft, außerhalb Achtung oder desjenigen, worauf unser gewöhnliches Thermometer zeigt. Ihn zu lieben ist pedantisch, ihn zu achten ist ein Gemeinplatz. Es steht bei uns, ihn zu hören und zu bewundern, bei ihm, uns zu beurteilen. Wenn er zu mir kommt, um mir zu helfen, ist es mir, als wäre alles in mir doppelt wirksam und empfindlich. Mit ängstlicher Aufmerksamkeit sehe ich ihn mir von Kopf bis zu Fuß an, bis ich mir selbst einrede, ich könnte an einem Rock sehen, ob er jemand gehört, der berühmt ist, oder nicht. Wenn er fortgeht, blicke ich ihm nach, wie man wahrscheinlich der Seele eines Freundes nachblicken würde, wenn sie in sichtbarer Gestalt dem Leben entflöhe.

Kekulé fand sicher Gefallen an dem aufgeweckten, lernbegierigen Holländer und schlug ihm vor, sich an seinen Untersuchungen zu beteiligen, was van't Hoff abgelehnt hat. Natürlich kümmerte sich jetzt Kekulé weniger um ihn. Darüber schreibt van't Hoff nach Hause an seinen Vater:

Eine dritte wichtige Sache ist ein kleines Zerwürfniß mit Professor Kekulé; er hatte neue Gedanken über Campher, Terpentin usw. und will einige Laboranten benutzen, die Sache zu bearbeiten, d. h. er will einige zahlende Laboranten in



Abb. 83. Van't Hoff
als Student in Bonn (1873).

(Bild aus Jacobus Henricus van't Hoff.
Sein Leben und Wirken von Ernst Cohen.
S. 37.)

¹⁾ Vgl. die liebevolle, vorzügliche Biographie: „Jacobus Henricus van't Hoff, Sein Leben und Wirken“ von Ernst Cohen, Professor an der Reichs-Universität zu Utrecht. Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H. 1912, Seite 40. 46 und folgende.

unbesoldete Privatassistenten verwandeln. Ich habe deshalb nicht angebissen und war also genöthigt, ein eigenes Thema zur Bearbeitung zu suchen, und nun ich damit beschäftigt bin, ist Prof. K e k u l é nicht mehr, wie er vorher war, und lockt andere heran. Schon jetzt hat er drei gefangen.

V a n ' t H o f f fand dann selbständig im Bonner chemischen Institut eine neue Synthese der Propionsäure durch Erhitzen von oxalsaurem Kali mit Kaliumäthylat, die Kekulé, wie v a n ' t H o f f seinem Vater schrieb, mit den Worten freundlich beurteilte „ein schöner Gedanke, der vielleicht zu einer allgemeinen Synthese führen kann.“ Lehrreicher wäre es schon für v a n ' t H o f f s Ausbildung als experimentierender Chemiker gewesen, wenn er sich von Kekulé für eine Arbeit auf dem Camphergebiet hätte „fangen“ lassen. Gewiß waren Kekulé bei seinen verschiedenartigen Experimental-Untersuchungen, die sich, wie wir sahen, keineswegs auf den Campher und seine Verwandten beschränkten, tüchtige Kandidaten der Chemie willkommen, aber zu denen gehörte v a n ' t H o f f noch nicht; auch war an Mitarbeitern im Bonner chemischen Institut kein Mangel, da andere Kandidaten mit den Asstistenten T h e o d o r Z i n c k e und O t t o W a l l a c h arbeiteten. Hätte sich v a n ' t H o f f an dem Studium der Camphergruppe unter Kekulé's Leitung beteiligt, so würde er sicher seinem berühmten Lehrer persönlich nähergetreten sein und mehr von ihm gehabt haben. Gerade um ihre Schüler zu selbständigen Arbeitern zu erziehen, lassen sie die Lehrer der Chemie Versuche ausführen, bei denen sie neue Tatsachen entdecken können und diese zu Schlüssen verwenden lernen. Das ist nur natürlich. Denn der Lehrer übersieht eben weite Arbeitsgebiete, auf denen chemische Aufgaben zu lösen sind. Wie schwer es einem Kandidaten der Chemie hält, ein aussichtsvolles Arbeitsgebiet selbständig zu ermitteln, sollte v a n ' t H o f f an sich erfahren. Die Stärke v a n ' t H o f f s lag überhaupt nicht auf dem Gebiete der experimentellen Chemie, dagegen entwickelte er sich überraschend schnell zu einem der erfolgreichsten Theoretiker auf dem Gebiete der reinen und der physikalischen Chemie. Schon ein Jahr, nachdem er Bonn verlassen hatte, stellte er, kaum 22 Jahre alt, die *Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoffatom* auf. Ich glaube nicht zu irren mit der Annahme, daß v a n ' t H o f f zu dieser glänzenden Weiterentwicklung der Valenztheorie durch das Kekulé'sche Kohlenstoffatommodell, die schwarze Kugel mit den vier gleichlangen, nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichteten Messingstäben, den Anstoß erhalten haben mag. In seinen Vorlesungen über

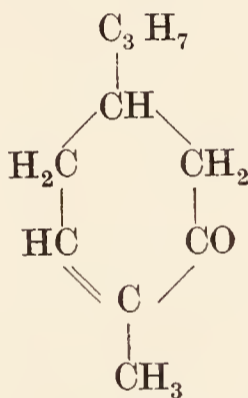
organische Experimentalchemie bediente sich Kekulé seiner Atommodelle besonders gern und oft, um die Isomerien der Kohlenstoffverbindungen zu veranschaulichen.

In Anton Fleischer¹⁾, ord. Prof. der Chemie an der neu gegründeten Universität Klausenburg, der zu seiner weiteren Ausbildung im Bonner chemischen Institut Aufnahme gesucht und gefunden hatte, gewann Kekulé einen begeisterten, unermüdlichen und geschickten Mitarbeiter. Ehe ich die Ergebnisse ihrer gemeinsam ausgeführten Untersuchung über den Campher bespreche, soll erst Kekulé's theoretische Abhandlung

*„Ueber einige Körper der Camphergruppe.
Constitution des Camphers²⁾“*

erörtert werden.

Nachdem Kekulé die Schwächen der Campherformeln von Victor Meyer³⁾, Hlasiwetz⁴⁾, Kachler⁵⁾ und Wreden⁶⁾ auseinandergesetzt hatte, schlägt er für den Campher folgende Formel vor:



„Bei Aufstellung einer Ansicht über die Constitution des Camphers muß offenbar zunächst die eigenthümlich indifferente Natur dieses Körpers berücksichtigt werden; dann seine Umwandlung in das als Alcohol fungirende Borneol; weiter die bei Einwirkung von Alcalien erfolgende Bildung der einbasischen Campholsäure; und endlich die durch wahre Oxydationsmittel stattfindende Umwandlung in die zweibasische

¹⁾ Anton Fleischer ist am 19. Juli 1845 in Kecskemét in Ungarn geboren, 1872 ord. Prof. der Chemie an der Universität Klausenburg geworden und dort am 27. Nov. 1877 gestorben. Nekrolog von A. Steiner. B. 11, 2308 (1878). Vgl. Pogg. Hdw. III, 451.

²⁾ B. 6, 929—934 (1873); N. G. N. H. 1873, S. 84; Band II, 598.

³⁾ B. 3, 121 (1870).

⁴⁾ B. 3, 539 (1870); 4, 384 Anm. (1871).

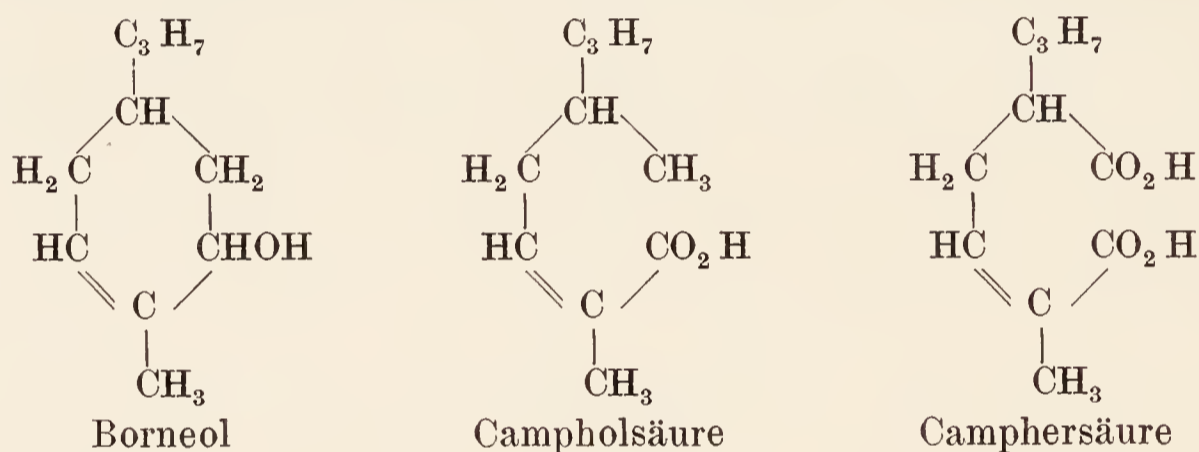
⁵⁾ A. 164, 92 (1872).

⁶⁾ B. 5, 1006 (1872).

Camphersäure. Es ist außerdem, und zwar ebenfalls in erster Linie, darauf Werth zu legen, daß der Campher mit Leichtigkeit in Cymol übergeführt werden kann, also in einen Kohlenwasserstoff, der den Kohlenstoffkern des Benzols und an ihn angelagert Methyl und Propyl (oder Isopropyl) enthält.“

Dann folgt die obige Strukturformel: „In Betreff dieser Formel muß jedoch, um Mißverständnissen vorzubeugen, besonders hervorgehoben werden, daß in ihr zwar die relative Stellung des Methyl und des Propyl (oder Isopropyl) als bestimmt angenommen wird, daß dagegen für den Sauerstoff und die doppelte Bindung die relative Stellung sowohl zu einander als in Bezug auf diese beiden Seitenketten vorläufig unentschieden bleibt.

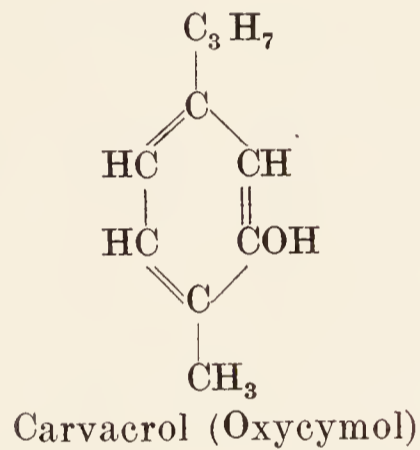
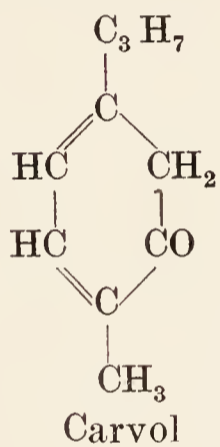
„Wenn man von dieser Campherformel ausgeht, so erhalten das Borneol, die Campholsäure und die Camphersäure die folgenden Formeln:



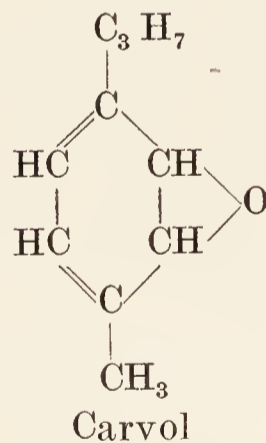
„Das Borneol entsteht in ähnlicher Weise, wenngleich unter etwas anderen Bedingungen, wie die secundären Alkohole aus den Ketonen. Bei Bildung der Campholsäure und der Camphersäure findet eine Trennung zweier vorher gebundenen Kohlenstoffatome statt, und zwar nach ähnlichen Gesetzen, wie diejenigen, welche für die Spaltung der Ketone ermittelt worden sind. Der schon mit Sauerstoff gebundene Kohlenstoff wird in Carboxyl übergeführt und löst sich deshalb von einem anderen Kohlenstoffatom los, während dieses zahlreichen Analogieen entsprechend, bei Einwirkung von Alcalien Wasserstoff aufnimmt, bei der Spaltung durch wahre Oxydationsmittel dagegen ebenfalls zu Carboxyl wird. Der Uebergang des Camphers in Cymol ist eine Umwandlung complicirter Art; er setzt Zwischenproducte voraus, die je nach der Natur des einwirkenden Reagens verschieden sind, und soll deshalb für den Augenblick nicht eingehender erörtert werden. Bei der Cymolbildung durch Schwefelphosphor, deren Mechanismus ich demnächst besprechen

werde, ist das von F l e s c h ¹⁾ vor kurzem beschriebene Thiocymol als solches Zwischenproduct anzusehen, und die Bildung dieses Körpers zeigt deutlich, daß der Campher zu dem Cymol in nächster Beziehung steht.

„Als nächste und auch als gewichtigste Stütze der vorgeschlagenen Campherformel würde es wohl angesehen werden können, wenn es gelänge, den Campher direct in einen sauerstoffhaltigen, dem Thiocymol in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlichen Körper umzuwandeln. Ein solches Oxycymol könnte identisch oder nur isomer sein mit dem von P o t t ¹⁾ und gleichzeitig von H. M ü l l e r ²⁾ aus Cymolsulfosäure hergestellten Cymophenol; vielleicht auch mit dem als Carvacrol bezeichneten, noch nicht näher untersuchten Umwandlungsproduct des Carvols. Da das Carvacrol mit dem Carvol isomer ist, so liegt der Gedanke nahe, das Letztere sei dem Campher ähnlich constituirt, besäße nur eine dichtere Bindung mehr.“



Gewisse Eigenschaften des Carvols ließen es indessen wahrscheinlicher erscheinen, daß ihm eine dem Aethylenoxyd ähnliche Konstitution zukommt:



Kekulé schließt diese überzeugenden, scharfsinnigen Darlegungen mit einem Ausblick auf die ätherischen Oele:

¹⁾ B. 2, 121 (1869).

²⁾ B. 2, 130 (1869).

„Somit ist auch das Kümmelöl gleich von Anfang in den Kreis der Untersuchung zu ziehen; dann neben den Umwandlungs- und Zersetzungsproducten des Camphers zahlreiche, namentlich in den ätherischen Oelen vorkommende Körper mit 10 Kohlenstoffatomen im Molecül.“

Die von Kekulé geforderte Stütze für seine Campherformel: Die Umwandlung des Camphers in einen sauerstoffhaltigen, dem Thiocymol in Zusammensetzung und Eigenschaften ähnlichen Körper bringt die unmittelbar nachfolgende Abhandlung von

A. F l e i s c h e r und Aug. K e k u l é „*Oxycymol aus Campher*¹⁾“.

Um Campher zwei Wasserstoffatome zu entziehen, ließen F l e i s c h e r und Kekulé Jod in der Hitze auf ihn einwirken, sie erhielten Oxycymol, das mit Fünffach-Schwefelphosphor behandelt in Cymol und in das von F l e s c h aus Campher mit Schwefelphosphor erhaltene Thiocymol überging.

Ich erinnere daran, daß Kekulé aus Terpentinöl mit Jod ebenfalls Cymol erhalten hatte.

F l e i s c h e r und Kekulé ziehen aus ihren Versuchen folgenden Schluß: „Die Bildung dieses Thiocymols zeigt, daß das aus Campher durch Jod entstehende Oxycymol die Hydroxylgruppe an demselben Ort enthält, welchen in dem aus Campher durch Schwefelphosphor dargestellten Thiocymol der Schwefelwasserstoffrest einnimmt. Andererseits schien es schon den äußeren Eigenschaften nach wahrscheinlich, daß unser Oxycymol mit dem von P o t t und H. M ü l l e r aus Cymolsulfosäure dargestellten Cymolphenol identisch sei, und die von R o d e r b u r g vor Kurzem mitgetheilten Versuche haben diese Vermuthung bestätigt. Daß auch das aus Kümmelöl darstellbare Carvacrol nichts Anderes ist als dasselbe Oxycymol, werden wir in einer folgenden Mittheilung ausführlicher erörtern.“

Ehe ich mich der zweiten Abhandlung von F l e i s c h e r und Kekulé zuwende, ist die Abhandlung von

F r. R o d e r b u r g „*Ueber Oxycymol und Thiocymol*²⁾“

und die Abhandlung von

¹⁾ B. 6, 934—938 (1873); N. G. N. H. 1873, S. 87; Band II, 603.

²⁾ B. 6, 669 (1873); N. G. N. H. 1873, S. 157. Inaug.-Diss. „*Ueber Oxycymol und Thioxymol*“ von Friedrich Roderburg. Bonn, 1874; sie ist Kekulé gewidmet.

F. Fittica¹⁾ „Ueber die Identität der Cymole aus Campher, Ptychotis-Oel und Thymol und über ein zweites Thiocymol²⁾“

zu erörtern.

Ein Vergleich der Reihenfolge der vorläufigen Mitteilungen dieser beiden Abhandlungen mit den beiden Abhandlungen von Fleischer und Kekulé in den Sitzungs-Berichten der Niederrheinischen Gesellschaft beweist, daß ihre Ergebnisse nach der ersten und vor der zweiten Mitteilung von Fleischer und Kekulé vorlagen.

Roderburg vergleicht die aus Cymol dargestellten Oxy- und Thioderivate mit den aus Campher bereiteten und weist ihre Identität nach. Da die Methode, aromatische Thioverbindungen in die entsprechenden Oxyverbindungen mittels schmelzendem Kalihydrat umzuwandeln noch nicht versucht worden war, zeigt Roderburg, daß man so aus Thiophenol das Phenol bereiten kann. Allein das Campherthiocymol gab mit Kalihydrat verschmolzen, keine entscheidenden Resultate. Dagegen gelang es Roderburg, das Oxycymol, dargestellt aus cymolsulfosaurem Kali mit Kalihydrat, durch Fünffach-Schwefelphosphor in Thiocymol überzuführen, das er auch durch Reduktion des Cymolsulfosäurechlorides mit naszierendem Wasserstoff erhielt. Beide Präparate waren identisch mit Campherthiocymol.

„Diese Versuche“, schließt Roderburg, „beweisen, daß in der Cymolsulfosäure und in dem Oxy- und Thiocymol, die aus ihr erhalten werden können, die unorganischen Gruppen denselben Ort einnehmen, wie der Sauerstoff und der Schwefel in dem aus Campher direct darstellbaren Oxycymol und Thiocymol.“

Mehrfach sahen wir, daß nahe verwandte Themata gleichzeitig in Kekulé's und in Kolbe's Laboratorium bearbeitet worden sind, so lag es auch bei der Untersuchung des Cymols. Bereits bei Kolbe hatte sich Fittica mit dem Cymol beschäftigt, das er aus Thymol durch Behandlung mit dem von Kekulé seinerzeit in die organische Chemie als Reagenz eingeführten Fünffach-Schwefelphosphor in so reichlicher Menge erhalten hatte, daß er das Verhalten des Kohlenwasserstoffes gegen Brom und Salpetersäure untersuchen konnte. Nach Bonn übersiedelt, stellte ihm Kekulé Ptychotisöl zur Verfügung und Campher-cymol, um das im ersteren enthaltene Cymol mit dem Thymolcymol und

1) Pogg. Hdw. III, 446.

2) B. 6, 938 (1873); N. G. N. H. 1873, S. 179.

dem Camphercymol zu vergleichen. *Fittica* zeigt, daß die drei Cymole verschiedenen Ursprungs identisch sind, „es sind Benzole mit den Seitenketten Methyl und *demselben* Propyl in Parastellung.“ Ferner zeigt *Fittica*, daß sich neben dem Cymol bei der Behandlung von Thymol mit Fünffach-Schwefelphosphor auch ein Thiocymol bildet.

„Es gibt 2 demselben zugehörige Phenole; das eine ist das von *Pott*, sowie von *Kekulé* und *Fleischer* und von *Roderberg* erhaltene flüssige Cymophenol, das andere das im Thymianöl und dem *Ptychotis-Oel* natürlich vorkommende krystallinische Thymol.

„Den beiden Oxyderivaten entsprechen zwei isomere Schwefelverbindungen, von welchen das eine das *Fleisch'sche* Thiocymol, das andere der von mir erhaltene Körper“ — aus Thymol — „ist.“

Ganz kurz nach der ersten erschien die zweite Abhandlung von *Aug. Kekulé* und *A. Fleischer* „*Untersuchungen über einige Körper der Camphergruppe. — Carvol und Carvacrol*¹⁾“.

Sie beginnt mit einer Uebersicht dessen, was über Carvacrol und Carvol bereits bekannt war. Das Carvol — später Carvon genannt — wird mit Orthophosphorsäure in Carvacrol verwandelt, es ist identisch mit dem früher aus Campher mit Jod erhaltenen Oxycymol. Carvacrol und Carvol geben mit Dreifach-Schwefelphosphor fast nur Cymol und wenig Thiocymol, mit Fünffach-Schwefelphosphor fast nur Thiocymol. Das Cymol aus Carvol und aus Carvacrol gibt bei der Oxydation gewöhnliche Toluylsäure(p-) und Terephthalsäure. Das Thiocymol aus Carvol und Carvacrol ist identisch mit dem Thiocymol aus Cymol.

„An der Identität des Carvacrols mit dem früher beschriebenen Oxycymol kann also nicht gezweifelt werden.

„Das Oxycymol (Carvacrol) ist nur isomer mit dem Thymol. Da beide sich von demselben Cymol herleiten²⁾, so repräsentiren sie die zwei nach der Theorie möglichen Modificationen des Oxycymols. In welchem der beiden Körper sich der Wasserrest in der Nähe des Propyls, in welchem er sich in der Nähe des Methyls befindet, kann vorläufig nicht entschieden werden.“

Kekulé und *Fleischer* übertragen die früher von anderen Chemikern mit dem Thymol ausgeführten Versuche auf das Carvacrol.

¹⁾ B. 6, 1087—1092 (1873); S. N. G. N. H. 1873, S. 180—184; Band II, 606.

²⁾ Vgl. *Fittica*, diese Berichte 6, 938 (1873).

Wie Engelhardt und Latschinoff¹⁾ das Thymol durch Erhitzen mit Phosphorpentoxyd unter Abspaltung von Propylen in γ -Kresol umwandeln, so führen Kekulé und Fleischer das Carvacrol mit Phosphorpentoxyd unter Abspaltung von Propylen in ein Kresol über. Allein das aus Carvacrol entstandene Kresol wurde zunächst nicht näher untersucht und erst nach Jahresfrist beweist Kekulé, wie wir später sehen werden, daß es o-Kresol ist, damit die Frage nach der Konstitution des Carvacrols endgültig beantwortend.

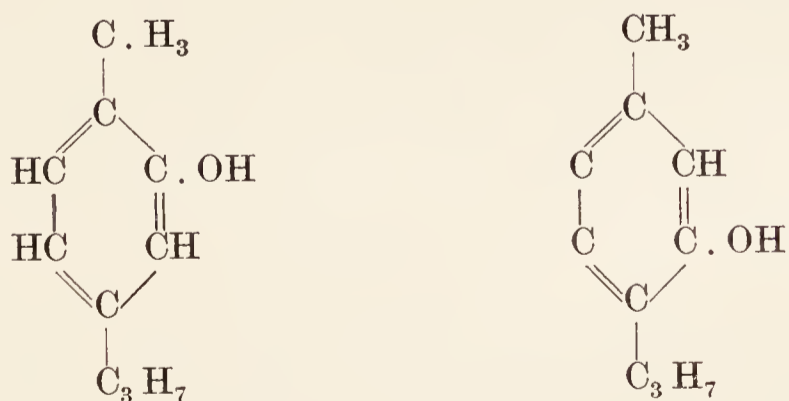
Wie H. Kolbe und E. Lautemann²⁾ aus Thymol mit Natrium und Kohlensäure die Thymotinsäure gewonnen hatten, so stellten Kekulé und Fleischer die Carvacrotinsäure aus Carvacrol mit Natrium und Kohlensäure dar.

Durch Verschmelzen des Carvacrols mit Kalihydrat werden zwei Säuren gewonnen, die stark an die beiden Säuren erinnern, die Fleisch³⁾ durch Schmelzen der bei der Oxydation des Thiocymols entstehenden Sulfotoluylsäure mit Kali erhielt.

Mit Phosphorsuperchlorid geht Carvacrol in ein Chloreymol über, das bei der Oxydation eine Monochlortoluylsäure gibt.

Bei der Sulfurierung des Thymols hatten Engelhardt und Latschinoff drei Thymolsulfosäuren erhalten, von denen die α -Thymolsulfosäure das Hauptprodukt bildet. Das Oxycymol gibt ebenfalls eine Carvacrolsulfosäure, die bei der Oxydation dasselbe Thymochinon gibt, wie das Thymol.

„Diese Identität der aus den beiden isomeren Oxycymolen, Thymol und Carvacrol entstehenden Chinone könnte auf den ersten Blick auffallend erscheinen; sie erklärt sich indessen leicht und war sogar im voraus erwartet worden. Die beiden von demselben Cymol sich herleitenden Oxycymole können durch folgende Formeln ausgedrückt werden:

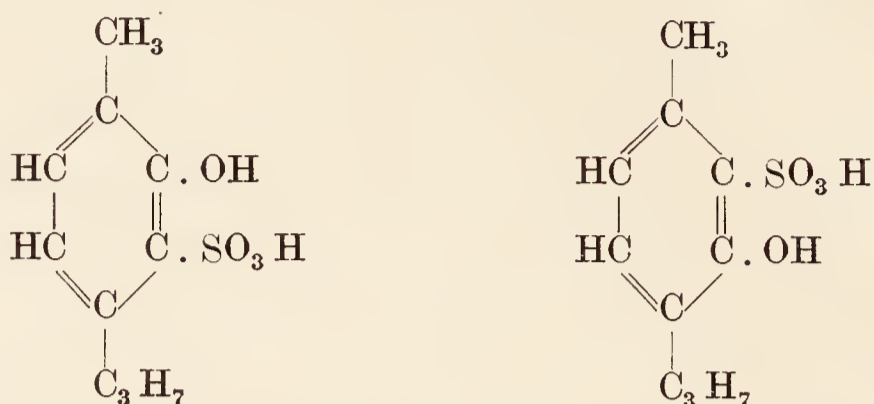


¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 5, 44 (1869).

²⁾ A. 115, 205 (1860).

³⁾ B. 6, 478 (1873).

„Die aus ihnen entstehenden Sulfosäuren sind, aller Wahrscheinlichkeit nach, wenigstens in der Hauptmenge so zusammengesetzt:



„Wenn jetzt durch Oxydation an die Stelle des Schwefelsäurerestes Sauerstoff gebracht wird, so muß aus beiden dasselbe Chinon entstehen.

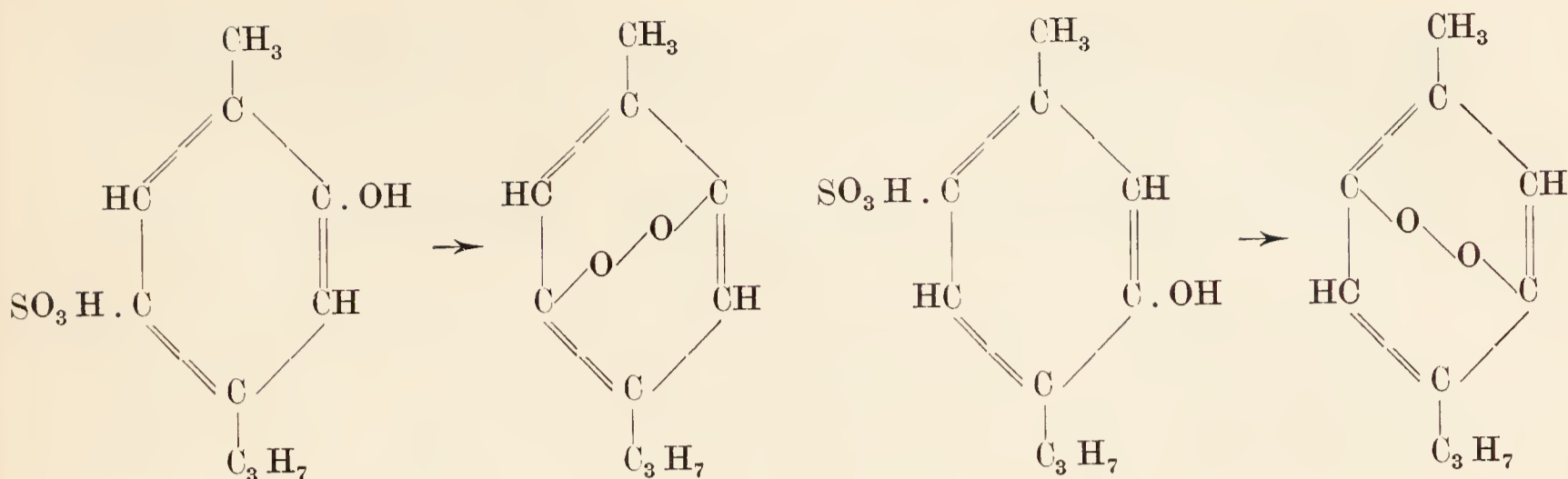
„Die Bildung desselben Cymochinons aus den beiden isomeren Oxy-cymolen gestattet nun weiter nicht uninteressante Schlüsse auf die Constitution des Cymochinons und wohl aller Chinone.“ Das wird dann weiter ausgeführt.

So einleuchtend diese ganze Auseinandersetzung ist, so ist von der bald darauf folgenden Feststellung, daß Chinon und Hydrochinon 1,4- oder p-Disubstitutionsprodukte, die Annahme, daß Chinon und daß Thymochinon 1,2- oder o-Disubstitutionsprodukte seien, widerlegt worden.

Wir haben uns hier nur zu fragen, war die Beweisführung auf Grund der damals bekannten Tatsachen gerechtfertigt? Noch war Körners berühmte Abhandlung „*Studien zur Isomerie der aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff*“¹⁾ nicht erschienen. Noch schwankten die anderen Chemiker, welche Stellung die beiden Hydroxyle in den drei Dioxybenzolen einnehmen. Für die Auffassung des Chinons als o-Derivat hatte sich Carl Graebe in seiner gediegenen Abhandlung „*Untersuchungen über die Chinongruppe*“²⁾ eingesetzt. Sobald das Hydrochinon als 1,4-Disubstitutionsprodukt erkannt war, mußten in den obigen Formeln für Thymol- und Carvacrolsulfosäure nur die Schwefelsäurereste in p-Stellung zu den Phenohydroxylen gesetzt werden, und alles war in Ordnung.

¹⁾ Gazz. chim. ital. 4, 305—446 (1874); vgl. die deutsche Abhandlung in Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften Nr. 174, S. 44—128: *Untersuchungen über die Isomerie der sogenannten aromatischen Verbindungen mit 6 Atomen Kohlenstoff*. 1910.

²⁾ A. 146, 1—73 (1868).



Ich gebrauche hier die damals übliche sogenannte Superoxydformel für die p-Chinone.

An diese Abhandlung von Kekulé und Fleischer reihen sich in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft drei weitere Abhandlungen, die unter dem Titel den Vermerk tragen:

„(Aus dem chem. Institut der Universität Bonn,
mitgeteilt von Aug. Kekulé)“.

Der Text dieser drei Abhandlungen ist von Kekulé sicher verfaßt worden, wenn auch sein Name darin nicht vorkommt; seine Mitarbeiter sind wohl die Laboranten, von denen van't Hoff seinem Vater schreibt¹⁾ „Schon jetzt hat er“ — Kekulé — „drei gefangen“, zur Mitarbeit an den neuen „Gedanken über Campher, Terpentin usw.“ Es waren van't Hoff's Hausgenosse, der Portugiese J. dos Santos e Silva aus Coimbra, der Engländer W. Carleton Williams aus Manchester und der Russe W. Petrieff, deren Arbeiten mit Kekulé's Untersuchungen über Campher und Terpentinöl innig zusammenhängen.

J. dos Santos e Silva „Ueber die Brom-camphocarbonsäure“.²⁾

Auf Camphocarbonsäure, die aus Campher mit Natrium und Kohlensäure neben Borneol entsteht, wirkt Brom lebhaft ein unter Bildung von Brom-camphocarbonsäure; sie zerfällt beim Erhitzen in Kohlensäure und Bromcampher. „Versuche zur Darstellung der Jodcamphocarbonsäure

¹⁾ Jacobus Henricus van't Hoff von Ernst Cohen, S. 46.

²⁾ B. 6, 1092 (1873); Bonn, S. N. G. N. H. 159. Joaquim dos Santos e Silva war später Prof. der Chemie an der portugiesischen Universität Coimbra; er veröffentlichte „Factoren-Tabellen zur Ausführung chemischer Rechnungen“. Braunschweig 1887, Friedr. Vieweg & Sohn.

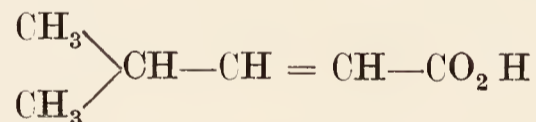
und der Nitro-campocarbonsäure¹⁾, durch deren Zersetzung jodirter und nitrirter Campher entstehen könnten, sind bis jetzt nicht abgeschlossen²⁾.

W. Carleton Williams³⁾ „Ueber die Terebinsäure und Pyroterebinsäure.“⁴⁾

„Aus dem Terpentinöl entsteht bekanntlich durch Oxydation mit Salpetersäure Terebinsäure, aus dieser durch Austritt von Kohlensäure Pyroterebinsäure. Da aus der Constitution dieser beiden Säuren offenbar Schlüsse auf die Constitution des Terpentinöls selbst gezogen werden können, so habe ich es für geeignet gehalten, diese Zersetzungsproducte des Terpentinöls näher zu untersuchen.“ Diese Sätze leiten die Abhandlung ein:

„Man erinnert sich, daß die Terebinsäure nach Svanberg's und Eckmann's Angabe die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, außer den terebinsauren Salzen: $C_7H_9MO_4$ auch noch die sog. diaterebinsauren Salze: $C_7H_{10}M_2O_5$ zu erzeugen.

„Die Spaltungsproducte der Pyroterebinsäure beim Schmelzen mit Kali wurden besonders sorgfältig untersucht“; es entstanden Essigsäure und Isobuttersäure. „Eine entsprechende Spaltung tritt auch beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure ein, nur wird neben Isobuttersäure Oxalsäure gebildet. Durch diese Zersetzung darf man es als nachgewiesen ansehen, daß der Pyroterebinsäure die folgende Formel zukommt:



„Ueber die Constitution der Terebinsäure sich eine Ansicht zu bilden, ist, wie oben angedeutet, schwer, da sie bei der Formel $C_7H_{10}O_4$ eine einbasische Säure ist, so können wohl kaum zwei Carboxylgruppen in ihr aufgenommen werden, es liegt also zunächst nahe in ihr, etwa wie in

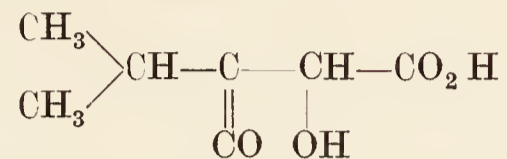
¹⁾ B. 6, 1093 steht irrtümlich „Nitrocamphersäure“ statt „Nitrocampocarbonsäure“, wie es richtig in den Sitzgsb. d. Niederrh. Ges. 1873, S. 160, heißt.

²⁾ Später ist dieses Thema mehrfach wieder aufgegriffen worden, vgl. Robert Schiff und Julius Puliti, B. 16, 887 (1883), die durch Einwirkung von Chlor auf Campho-carbonsäure die Chlor-campocarbonsäure und den Chlorcampher darstellen. Ferner erhielt Brühl, B. 36, 1722 (1903), aus dem Campho-carbonsäure-ester mit Halogenen die Halogen-campocarbonsäure-ester.

³⁾ William Carleton Williams, by P. Phillips Bedson: Journ. of Chem. Soc. 1927, S. 3202/5.

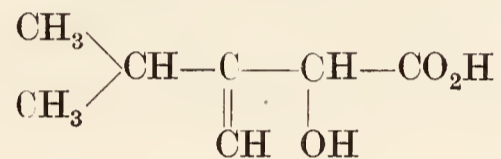
⁴⁾ B. 6, 1094 (1873); S. N. G. N. H. 1873, S. 160.

den Aldehyden, die Gruppe —COH und außerdem den Wasserrest, oder auch neben dem Wasserrest das Carbonyl der Acetone — CO — anzunehmen. In beiden Fällen könnte zur Noth der Austritt von CO₂ gedeutet werden; aber die Eigenschaft der Terebinsäure, auch die s. g. diaterebinsauren Salze zu bilden, bliebe unerklärt. Die Annahme, die Terebinsäure sei nach der Formel



constituirt, würde die bekannten Thatsachen noch am besten zu interpretiren gestatten; aber eine solche Formel ermangelt zu sehr der Analogie, um ohne experimentellen Beweis angenommen werden zu können.“

Die Formel der Terebinsäure ist leider in der Berichte-Abhandlung durch einen üblen Druckfehler entstellt:



statt „CO“ steht „CH“, was keinen Sinn hat. Die richtig geschriebene Formel habe ich dem Bonn. Sitzungsber. Niederrh. Ges. 1873 S. 61 entnommen, sie ist ganz besonders merkwürdig, weil darin Kekulé zum ersten Male, so lange vor der Entdeckung der *Ketene*, ein CO in *Ketenbindung* für möglich hält.

„Leider“, heißt es dann, „haben alle Versuche, die bis jetzt mit der Terebinsäure angestellt worden sind, entweder zu negativen Resultaten oder wenigstens zu Resultaten geführt, aus welchen bestimmte Schlüsse nicht gezogen werden können.“ Mit der Aufzählung dieser Versuche schließt die Abhandlung, die Kekulé verfaßt hat.

Erinnert man sich an die Versuche, die Kekulé in Gent mit der Itadibrombrenzweinsäure ausführte, bei denen er in der Aconsäure ebenfalls eine Säure erhalten hatte, die einbasisch war und vier Sauerstoffatome enthielt, so hätte ihm ihre Aehnlichkeit mit der Terebinsäure auffallen können. Noch größer aber ist die Aehnlichkeit der von Th. Swarts in Kekulé's Laboratorium in Gent aus Itachlor-, Itabrombrenzweinsäure und aus Itamalsäure erhaltenen Paraconsäure mit der Terebinsäure. In einer Nachschrift zu den Betrachtungen über die „*Constitution der Säuren*: C₅H₆O₄“¹⁾ findet sich eine Ansicht von

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 654 (1867).

Th. Swarts über die Constitution der Aconsäure, die der in der vorhergehenden Abhandlung gegebenen Formel für die Aconsäure $\text{C}\Theta\Theta\text{H} - \text{CH} = \text{C} = \text{CH} - \text{C}\Theta_2\text{H}$ völlig widerspricht, er sagt (vgl. S. 255):

„Bei der Bildung der Aconsäure wird offenbar eines der im Bromwasserstoff austretenden Wasserstoffatome einer der zwei sauerstoffhaltigen Gruppen $\text{C}\Theta_2\text{H}$ entnommen; das Product ist gewissermaßen in sich selbst ätherificirt und es ist deshalb einbasisch.“ Für solche zyklische Ester führten J. Bredt und R. Fittig¹⁾ später den Namen „Laktone“ ein. In der Aconsäure erkannte Th. Swarts eine Laktoncarbonsäure. Diese Ansicht hätte Kekulé auf die Terebinsäure übertragen und sie als Laktoncarbonsäure auffassen können. Das Reduktionsprodukt der Aconsäure, die Paraconsäure, aber geht mit Basen in Salze der Itamalsäure über, eine Reaktion, die völlig dem Uebergang von Terebinsäure in Diaterbinsäure entspricht und schon 1867 von Swarts aufgefunden worden war. Aber Kekulé hat in den dazwischenliegenden 6 Jahren offenbar die damals gewonnenen Ergebnisse aus den Augen verloren.

Wenn wir die Geschichte der Terebinsäure bis zur Erkenntnis ihrer Constitution weiter verfolgen, so werden wir einmal erfahren, daß Kekulé dieses Arbeitsgebiet Fittig überlassen hat und daß sich an Fittigs Arbeiten über die Terebinsäure auch Julius Bredt beteiligte, dem später die Lösung des Campherproblems gelang.

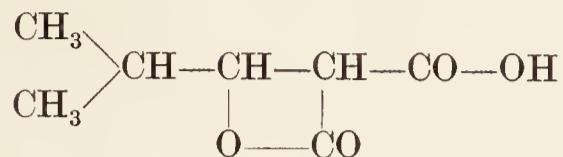
Noch ohne Kenntnis der Abhandlung von Williams hatten Fittig und Emil Kachel am Schlusse ihrer etwas später erschienenen Abhandlung „*Untersuchungen über die Sorbinsäure*“²⁾ die Absicht ausgesprochen, die mit der Hydrosorbinsäure isomere Brenzterebinsäure in den Kreis ihrer Untersuchungen zu ziehen „und sie genau mit der Hydrosorbinsäure zu vergleichen“. Aus einer im Frühjahr 1874 erschienenen Abhandlung von Fittig und Bertram Mielck³⁾ „*Ueber die Constitution der Terebinsäure*“ erfahren wir, daß sie mittlerweile die Arbeit von Williams kennen gelernt hatten; sie fügen hinzu: „Wir haben trotzdem unsere Untersuchung fortgesetzt, weil die Arbeit von Williams mehrere wichtige Fragen unerledigt läßt und Prof. Kekulé uns freundlichst mittheilte, daß weder er, noch Dr. Williams die Absicht hätten, weiter über diesen Gegenstand zu arbeiten.“ Fittig und

¹⁾ A. 200, 62 (1879).

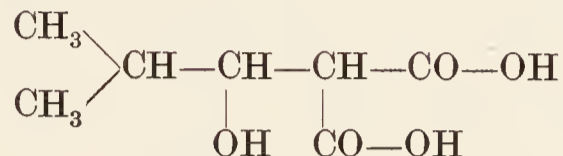
²⁾ A. 168, 294 (1873).

³⁾ B. 7, 649 (1874).

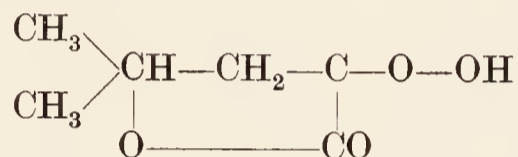
Mielck stimmen der Formel für Pyro- oder Brenzterebinsäure zu, in der einbasischen Terebinsäure sehen sie das „lactidartige Anhydrid“



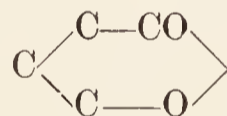
der Diaterbinsäure



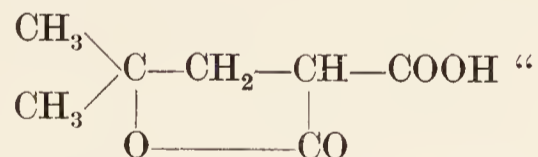
„eine gesättigte, dreiatomige, zweibasische Säure, homolog mit der Aepfelsäure und als Oxypimelinsäure aufzufassen“. So einleuchtend auch diese Ausführungen waren, so waren sie doch nicht zutreffend. Die richtige Formel der Terebinsäure



stellte Emil Erlenmeyer sen.¹⁾ auf. Aus Betrachtungen über die Bildung des Styrols aus β -Bromzimtsäure schloß Erlenmeyer, daß β -Laktone sich sofort unter Abspaltung von Wasser zersetzen, daß also Laktone erst existenzfähig werden, wenn sie die Gruppe



enthalten. Er sagt dann: „Ich glaube deßhalb nicht, daß die Terebinsäure so constituirt ist, wie Fittig annimmt, sondern so:



Den experimentellen Beweis für die Richtigkeit der Erlenmeyer'schen Terebinsäureformel erbrachte Bredt²⁾, indem er zeigte, daß das beim Erhitzen der Terebinsäure, neben der Brenzterebinsäure entstehende Lakton das Lakton der γ -Oxyisocapronsäure ist, weil es auch aus der Isocapronsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat erhalten wird.

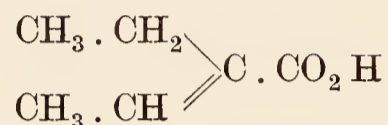
¹⁾ B. 13, 305 (1880).

²⁾ B. 13, 748 (1880); vgl. auch A. 208, 55 (1881).

Auf die Abhandlung von Williams folgt in den Berichten die Arbeit von

W. Petrieff „Ueber die Aethylcrotonsäure“¹⁾,

die wie die Hydrosorbinsäure isomer ist mit der Pyroterebinsäure. Die nach Frankland und Duppa²⁾ dargestellte Aethylcrotonsäure gibt bei der Spaltung durch Schmelzen mit Aetzkali essigsaures und normalbuttersaures Calcium, wodurch die aus der Bildungsweise hergeleitete Konstitutionsformel



bestätigt wird. Am Schlusse der Abhandlung werden die Säuren der Acrylsäurereihe von der Formel $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2$ zusammengestellt, die bei der Spaltung Essigsäure und eine der beiden Buttersäuren liefern.

Auch die Untersuchung der Aethylcrotonsäure ist später von Fittig und Allen B. Howe³⁾ wieder aufgenommen worden.

Die Untersuchung von Kekulé, mit der diese Serie abschließt, betrifft die Stellung des Hydroxyls im Carvacrol, von dem bewiesen wird, daß es die Orthostellung neben dem Methyl einnimmt.

Aug. Kekulé „Ueber das Orthokresol und einige andere Körper der Orthoreihe“⁴⁾.

Kekulé erinnert daran, daß er mit Fleischer aus Carvacrol mit Phosphorsäureanhydrid Propylen abgespalten und einen phenolartigen Körper erhalten habe, der damals schon für Kresol gehalten worden war. „Obgleich mit Sicherheit erwartet werden konnte, das Carvacrol werde, da in ihm die Seitenketten sich in Parastellung befinden, und da das isomere Thymol Metakresol erzeugt, diejenige Art von Kresol liefern, die nach der jetzt gebräuchlichen Nomenklatur als Orthokresol bezeichnet wird, so habe ich es doch für nöthig gehalten, diesen Gegenstand weiter zu verfolgen.“ Kekulé gewann das o-Kresol aus Carvacrol in reinem Zustand und zeigte, daß es in Schmelzpunkt und Siedepunkt übereinstimmt mit dem von ihm ebenfalls zuerst in reinem Zustand dargestellten o-Kresol aus o-Toludin. Ferner wandelte Kekulé das o-Toluidin in o-Jodtolul um, aus dem er durch Oxydation mit Salpetersäure die Jodbenzoësäure darstellt und sie durch Schmelzen mit Kalihydrat in Salicylsäure überführt.

¹⁾ B. 6, 1098 (1873).

²⁾ A. 136, 1 (1865).

³⁾ A. 200, 21 (1879).

⁴⁾ B. 7, 1006 (1874); N. G. N. H. 1874, S. 132; Band II, 612.

Kekulé schließt seine Abhandlung mit dem Satze „Alle Uebergänge verlaufen völlig glatt, und die Zusammengehörigkeit aller erwähnten Körper unterliegt offenbar keinem Zweifel.“

Damit brechen Kekulé's Arbeiten über die Camphergruppe ab. Ueberblicken wir die zehn aus seinem Laboratorium auf seine Anregung und unter seiner Leitung entstandenen, sämtlich von ihm verfaßten Abhandlungen, so fällt zunächst auf, daß sie keine analytischen Belege geben. Einen Teil der Analysen enthalten die Inaug.-Dissert. seiner damaligen Schüler Flesch, Roderburg und Landolph. Allein die Veröffentlichungen in den Berliner Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft hat Kekulé als vorläufige Mitteilungen angesehen, wie in jener Zeit seine meisten deutschen Fachgenossen. Das geht auch daraus hervor, daß die Abhandlungen in den „Berichten“ meist wörtlich übereinstimmen mit Kekulé's Mitteilungen in den Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn. Hätte Kekulé die Ergebnisse seiner Arbeiten über Campher, Terpentinöl, Cymol, Carvacrol und Carvol in einer Abhandlung in Liebigs Annalen zusammengefaßt, so würde er dort auch die analytischen Belege mitgeteilt haben.

In der Tat hatte Kekulé mit dem Nachweis der Bildung von o-Kresol aus Carvacrol insofern einen Abschluß erreicht, als dadurch entschieden war, daß sich das Hydroxyl in o-Stellung zum Methyl im Carvacrol befand und daß auch im Campherring das Carbonyl an das Kohlenstoffatom gebunden war, an dem dies Methyl stand.

Da auch Fittica¹⁾ in einer 1874 im Bonner chemischen Institut ausgeführten Untersuchung „*Ueber das aus normalem Propylbromür und krystallinischem Bromtoluol dargestellte synthetische Cymol*“ nachgewiesen zu haben glaubte, daß das Camphercymol identisch sei mit dem von ihm synthetisierten p-normal-Propyltoluol, so schien die Frage nach der Konstitution des Camphers beantwortet, und Kekulé's Campherformel erfreute sich eine Zeitlang allgemeiner Anerkennung.

Trotz der Arbeit von Fittica traten jedoch immer wieder Zweifel an der Konstitution des Camphercymols auf, da manche Tatsachen für das Vorhandensein von Isopropyl in ihm sprach. Vor allem war der genetische Zusammenhang zwischen Cymol, Cuminsäure und Cumol bei der Annahme, daß Cymol den Normalpropylrest und Cumol den Iso-

¹⁾ B. 7, 323 (1874).

propylrest enthält, nicht ohne die Annahme einer geheimnisvollen Umlagerung zu erklären.

1877 zeigte Gabriel Gustavson¹⁾, zu jener Zeit Professor der Chemie an der landwirtschaftlichen Akademie in Moskau, daß Cymol bei der Behandlung mit Aluminiumbromid und Brom in Pentabromtoluol und *Isopropylbromid* übergeht²⁾. 1878 fand Gustavson, daß durch Einwirkung von Aluminiumbromid auf Benzol und Normal-Propylbromid einer und auf Benzol und Isopropylbromid *dasselbe* Cumol entsteht³⁾.

Die letzteren Versuche Gustavsons veranlaßten Kekulé in Gemeinschaft mit dem damaligen cand. chem. Hugo Schrötter aus Olmütz, der etwas später eine Zeitlang Kekulé's Privatassistent geworden ist, die Einwirkung von Aluminiumbromid auf Normalpropylbromid in Abwesenheit von Benzol zu prüfen, worüber die Abhandlung von Aug. Kekulé und Hugo Schrötter „*Umwandlung von Propylbromid in Isopropylbromid*“⁴⁾ berichtet.

Die einleitende Auseinandersetzung beweist, daß der Verlauf des Versuchs schon vor der Ausführung von Kekulé vorausgesehen worden ist, es heißt dort:

„Der Gedanke lag nahe, daß das Aluminiumbromid, auch ohne Anwesenheit von Benzol, die Umwandlung der einen Modification des Propylbromids in die andere bewirken könne, und es mußte, weil bei zahlreichen, ähnlichen Reactionen stets diejenigen Derivate die größere Beständigkeit zeigen, welche das Haloid an einem mittelständigen Kohlenstoffatom enthalten, von vornherein wahrscheinlicher erscheinen, daß sich das Propylbromid in Isopropylbromid umwandeln werde, als umgekehrt.“

Der Versuch bestätigte diese Ueberlegung: Das Normal-propylbromid geht, mit Aluminiumbromid einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt, in das 11° niedriger siedende Isopropylbromid über.

Daraus werden folgende Schlüsse gezogen: „Danach ist es verständlich, daß Gustavson aus Propylbromid und aus Isopropylbromid dasselbe Cumol erhalten hat, und es ist wohl unzweifelhaft, daß das mittelst Bromaluminium dargestellte Cumol Isopropyl enthält.

1) Pogg. Hdw. IV, 554.

2) B. 10, 1101 (1877).

3) B. 11, 1251 (1878).

4) B. 12, 2279 (1879); Band II, 578.

„Die Beobachtung G u s t a v s o n ' s , daß bei Behandeln von Cymol mit Brom und Bromaluminium Isopropylbromid gebildet wird, findet jetzt ebenfalls ihre Erklärung. Das Cymol, in welchem offenbar Normalpropyl enthalten ist, spaltet zunächst Propylbromid ab, dieses geht aber direct, durch Vermittlung des Bromaluminiums, in Isopropylbromid über.“

Daran werden Betrachtungen über die Wirkungsweise des Aluminiumbromids bei diesen Reaktionen geknüpft. „Von dem Vorgang derartiger, durch Aluminiumbromid veranlaßter Umwandlungen kann man sich, in einer bis zu einem gewissen Grad befriedigenden Weise, schon durch die Annahme Rechenschaft geben, daß das Propylbromid durch Vermittlung des Aluminiumbromids zunächst Bromwasserstoff abspalte, und das gebildete Propylen direct Bromwasserstoff in umgekehrter Stellung wieder addire. Vielleicht spielt indeß das Bromaluminium auch dadurch die Rolle eines Vermittlers, daß es selbst, wenn auch nur vorübergehend, mit doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen eine additionelle Verbindung^o eingeht.“

Die in dieser Hinsicht in Aussicht gestellten Versuche, bei denen auch Aluminiumchlorid und Aluminiumjodid, sowie Isobutylbromid und Gärungsamylbromid verwendet werden sollten, kamen ebenso wenig zur Ausführung, wie die in der Einleitung zu dieser Abhandlung erwähnten Versuche „über die Constitution einzelner Körper der Cumingruppe“.

Bemerkenswert ist die Bestimmtheit, mit der von dem Vorhandensein von Normalpropyl im Cymol gesprochen wird, offenbar im Hinblick auf die oben erwähnte Kernsynthese des Cymols durch Fittica. Allein tatsächlich hatte sich Fittica, wie auch einige Zeit später, bei seinen Untersuchungen über die vierte und fünfte isomere Mononitrobenzoesäure geirrt. Denn 1891 bewies O s k a r W i d m a n ¹⁾ in Upsala die Verschiedenheit des nach Fittica synthetisch dargestellten p-Normalpropyltoluols von dem synthetisch dargestellten p-Isopropyltoluol und dessen Identität mit Camphercymol.

Doch sollte Kekulé nicht lange nachher die endgültige Lösung des Campherproblems im Bonner chemischen Institut erleben.

Nach einer kurzen Tätigkeit in der Teerfarbenindustrie nahm Julius Bredt, ein Schüler von Rudolph Fittig in Straßburg, seine rein wissenschaftliche Tätigkeit in Bonn wieder auf. Im

¹⁾ B. 24, 439 (1891): „Ueber die Constitution des Cymols.“



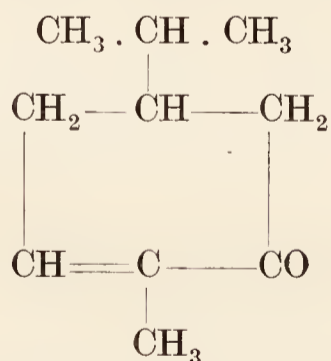
Abb. 84. Julius Brecht.

Anschluß an seine für die Theorie der γ -Laktone grundlegenden Versuche griff er die Camphoronsäure auf, um festzustellen, ob in ihr eine Lactoncarbonsäure vorliegt oder nicht. Kekulé stellte ihm dazu die von der Darstellung der Camphersäure herrührenden, noch in reicher Menge vorhandenen, Camphoronsäure enthaltenden Mutterlaugen zur Verfügung¹⁾.

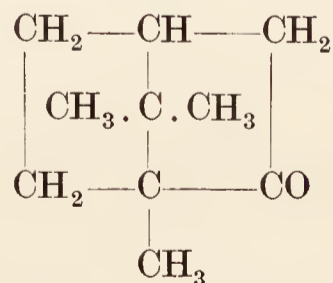
Nach fast zehnjährigen, mit unermüdlicher Geduld durchgeführten Untersuchungen konnte Brecht beweisen, daß die Camphoronsäure die α, α, β -Trimethyl-tricarballylsäure ist und daraus 1893 unsere heutige,

die Brecht'sche *Campherformel*²⁾ ableiten.

Nimmt man in der Kekulé'schen Campherformel die Isopropylgruppe an, so kann man sich aus ihr die Brecht'sche Campherformel dadurch ableiten, daß man die Isopropylgruppe um 180° dreht, bis sie innerhalb des Sechseringes liegt und dann ihr mittleres Kohlenstoffatom die beiden Parakohlenstoffatome des Sechseringes verknüpfen läßt unter Wanderung eines Wasserstoffatoms und Lösung der doppelten Bindung:



Campher nach Kekulé



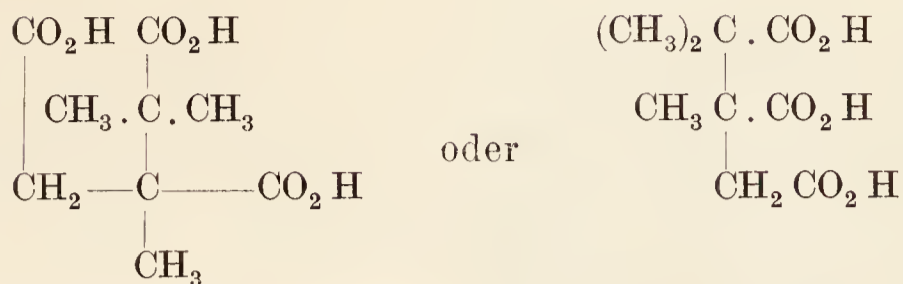
Campher nach Brecht

Zu diesen Formeln stelle ich die Formel der Camphoronsäure oder α, α, β -Trimethyltricarballylsäure in zweierlei Art geschrieben, von denen

¹⁾ A. 226, 251 (1884).

²⁾ B. 26, 3047 (1893).

sich die erste Schreibweise eng an die Bredt'sche Campherformel anschließt:



Camphoronsäure oder α,α,β -Trimethyl-tricarballylsäure

Um dieselbe Zeit, als Bredt seine Arbeiten über die Camphoronsäure aufnahm, begann Otto Wallach¹⁾, damals außerordentlicher Professor der Chemie und Oberassistent am Bonner chemischen Institut, seine von glänzenden Erfolgen gekrönten Untersuchungen über die Bestandteile der ätherischen Oele.

¹⁾ A. 225, 314 (1884).

Kekulé's und Franchimont's Arbeiten über Triphenylmethan und Benzophenon. 1872.

Kernsynthese des Grundkohlenwasserstoffs der Triphenylmethanfarbstoffe.

Im Bonner chemischen Institut stellte 1871 Th. Z i n c k e¹⁾, damals Unterrichts-Assistent für organische Chemie, aus Benzylchlorid und Benzol mit Zinkstaub das Diphenylmethan dar, das ein Jahr vorher A. J e n a²⁾ bei der Destillation von diphenylessigsäurem Baryum mit wenig Natronkalk entdeckt hatte. Die Arbeit von Z i n c k e veranlaßte Kekulé zu folgender Betrachtung, mit der er die Abhandlung von

A u g. K e k u l é und A. F r a n c h i m o n t „Ueber das Triphenylmethan³⁾“ einleitete:

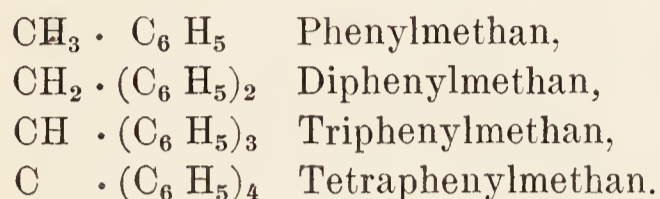
„Die Kohlenwasserstoffe der Benzolreihe werden dermalen allgemein und fast ausschließlich als Derivate des Benzols angesehen; also als Benzol, in welchem Wasserstoffatome durch einwerthige Alkoholradicale ersetzt sind. Die großen Vortheile dieser Anschauung sind allgemein bekannt und brauchen daher nicht mehr erörtert zu werden. Es dürfte jetzt eher an der Zeit sein, vor allzugroßer Einseitigkeit zu warnen und daran zu erinnern, daß alle aromatischen Substanzen auch noch in anderer Weise aufgefaßt werden können, so nämlich, daß man sie auf Substanzen aus der Klasse der Fettkörper bezieht, indem man in diesen eine gewisse Anzahl von Wasserstoffatomen sich durch Reste des Benzols ersetzt denkt. Für die Alkohole, die Aldehyde und die Säuren der aromatischen Gruppe ist diese Auffassung schon seit lange geläufig; auf die aromatischen Kohlenwasserstoffe ist sie bisher nur in vereinzelt Fällen und niemals mit systematischer Durchführung angewandt wor-

¹⁾ B. 4, 298 (1871).

²⁾ A. 155, 86 (1870).

³⁾ B. 5, 906 (1872); Bonn, Sitzgsb. der Niederrh. Ges. (1872), S. 147, 155; Band II, 590. — A n t o i n e Paul Nicolas F r a n c h i m o n t, geb. 10. Mai 1844 in Leiden, promovierte dort 1871 und kam dann nach Bonn, um sich unter Kekulé weiter auszubilden, dem er während des Jahres 1872 als Privatassistent zur Seite stand. 1874 erhielt F r a n c h i m o n t die Professur für organische Chemie in Leiden, wo er am 2. Juli 1919 starb. Vgl. Pogg. Hdw. IV, 446; V, 385; B. 53, A 8 (1920).

den. Eine systematische Anwendung dieses Princip führt, wenn man zunächst von dem einfachsten Kohlenwasserstoff aus der Klasse der Fettkörper, dem Methan, ausgeht, zu folgender Reihe:



„Der erste Kohlenwasserstoff dieser Reihe ist nichts Anderes als das Toluol, welches jetzt gewöhnlich als Methylbenzol aufgefaßt wird. Der zweite Körper der Reihe ist der von Jena schon beobachtete und von Zincke genauer untersuchte Kohlenwasserstoff, welchen der letztere auch als Benzylbenzol bezeichnet hat. Ueber den dritten Kohlenwasserstoff der Reihe, das Triphenylmethan, soll jetzt berichtet werden.“

Kekulé und Franchimont erhielten das Triphenylmethan durch Erhitzen von „Benzylchlorid $\text{C}_6 \text{H}_5 \text{CHCl}_2$ “ aus Bittermandelöl mit dem von Otto¹⁾ entdeckten Quecksilberdiphenyl auf 150—155° im zugeschmolzenen Rohr. Aus Benzol krystallisiert das Triphenylmethan mit einem Mol. Krystallbenzol in großen, wasserhellen an der Luft verwitternden Krystallen. „Ein solches Verwittern eines aus Benzol krystallisirten Kohlenwasserstoffs ist bis jetzt wohl nicht beobachtet worden.“ Mit Toluol vermag sich Triphenylmethan nicht zu verbinden. Dann wird das Verhalten des Triphenylmethans gegen rauchende Schwefelsäure beschrieben, wobei $\text{CH}(\text{C}_6 \text{H}_4 \text{SO}_3 \text{H})_3$ entsteht. „Die Nitroderivate des Triphenylmethans scheinen wenig erquickliche Eigenschaften zu besitzen und sind bis jetzt nicht näher untersucht worden.“

In dem Triphenylmethan hatten Kekulé und Franchimont den

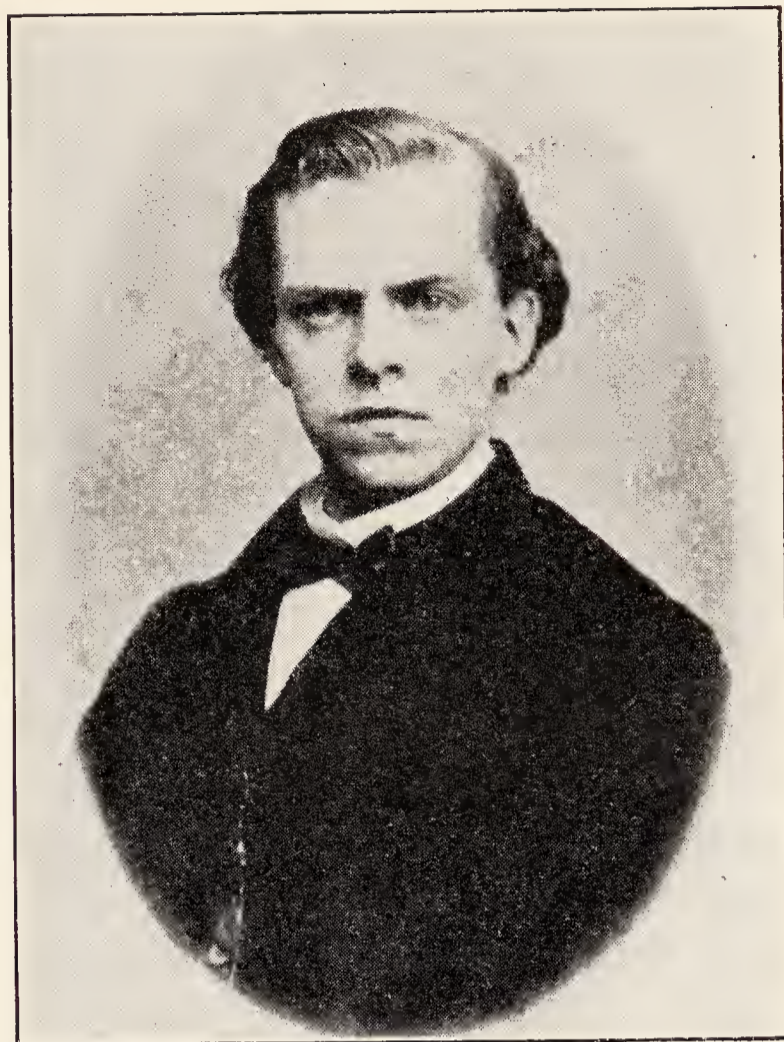


Abb. 85. A. Franchimont. 1872.
Das Original verdanke ich Herrn Prof. Baker.

¹⁾ A. 154, 93 (1870): „Ueber Quecksilberdiphenyl; von Eugen Dreher und Robert Otto.

Grundkohlenwasserstoff der wundervollen Triphenylmethanfarbstoffe, vor allem des Pararosanilins, entdeckt. Aber Kekulé ließ das Arbeitsgebiet liegen, nachdem der von ihm gesuchte Kohlenwasserstoff gefunden war. Zwei Jahre später, 1874, stellte W. Hemilian¹⁾ im chemischen Laboratorium in Straßburg im Rahmen von Adolf Baeyers „*Untersuchungen über die synthetische Darstellung von aromatischen Verbindungen durch Wasserentziehung*“ aus Benzhydrol oder Diphenylcarbinol und Benzol mittels Phosphorsäureanhydrid das Triphenylmethan auf einem bequemeren Wege dar, nitrierte es zu Trinitrotriphenylmethan und oxydierte es mit Chromsäure zu Triphenylcarbinol. 1876 begannen dann Emil Fischer und Otto Fischer²⁾ in Adolf Baeyers chemischem Laboratorium der Akademie der Wissenschaft zu München ihre erfolgreiche Arbeit „*Ueber Triphenylmethan und Pararosanilin*“, in deren Verlauf sie 1878³⁾ zeigten, daß sich das Trinitrotriphenylmethan zu Trinitrotriphenylcarbinol oxydieren läßt, aus dem bei der Reduktion das Pararosanilin entsteht.

Der Erste aber, der die Vermutung aussprach, daß im Rosanilin nicht der Stickstoff, sondern vielleicht der Kohlenstoff die Benzolreste zusammenhielt, war Kekulé, dessen Lehrbuch, § 1716, ich Folgendes entnehme⁴⁾: Dort veranschaulicht Kekulé die Konstitution des Rosanilins durch eine graphische Formel, in der drei Benzolkerne durch drei Imidogruppen ringförmig verbunden sind, während in zwei dieser Benzolreste je ein Wasserstoffatom durch ein Methyl ersetzt ist. Daran knüpft er die Bemerkung:

„Vielleicht ist diese Ansicht insofern etwas zu modificiren, daß man annimmt, die beiden Methylradicale der von den zwei Toluidinmoleculen herrührenden Reste spielen für den Zusammenhang des complicirten Molecüls eine wesentliche Rolle. Sie sind vielleicht unter sich durch das dritte Stickstoffatom gebunden; oder sie vermitteln den Zusammenhang mit dem dritten Benzolrest.“

Dagegen verfolgte Kekulé mit Franchimont den in der Einleitung zur Triphenylmethan-Abhandlung dargelegten Gedankengang in einer anderen Richtung, indem sie das Tetraphenylmethan zu bereiten suchten, wie aus der sich an diese Mitteilung unmittelbar anschließenden Arbeit von

¹⁾ B. 7, 1203 (1874).

²⁾ B. 9, 891 (1876).

³⁾ B. 111, 1079 (1878); A. 194, 242 (1878).

⁴⁾ Lehrbuch der organischen Chemie II, 672 (1866).

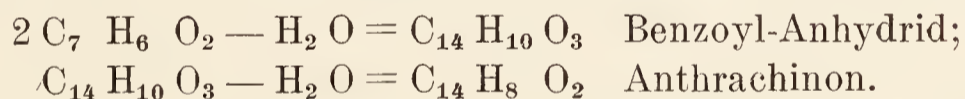
Aug. Kekulé und A. Franchimont „Ueber das Benzophenonchlorid und die Bildung von Anthrachinon bei der Darstellung von Benzophenon“¹⁾

hervorgeht. Sie hofften, das Tetraphenylmethan durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf das Chlorid des Benzophenons zu erhalten²⁾.

Es gelang ihnen, das vorher nur in unreinem Zustand³⁾ bekannte Benzophenonchlorid durch Destillation unter vermindertem Druck rein darzustellen, worauf ich weiter unten noch einmal zurückkomme.

Kekulé und Franchimont zählen einige von ihnen mit dem Benzophenonchlorid ausgeführten Versuche auf und sagen dann: „Die Untersuchung der bei Einwirkung von Quecksilberdiphenyl entstehenden Producte ist noch nicht beendet.“

Bei der Darstellung des Benzophenons durch Destillation von benzoësaurem Kalk „ohne Zusatz von Aetzkalk“³⁾ beobachteten sie, daß Anthrachinon als Nebenprodukt auftritt, und knüpfen daran folgende Betrachtung: „Diese Bildung des Anthrachinons scheint uns nicht ohne Interesse. Sie kann nicht wohl einer Verunreinigung der Benzoësäure zugeschrieben werden; dazu war die Menge des gebildeten Anthrachinons zu beträchtlich. Man muß vielmehr annehmen, das Anthrachinon entstehe durch eine eigenthümliche Condensation der Benzoësäure. Diese Annahme dürfte sogar einigermaßen wahrscheinlich erscheinen, wenn man bedenkt, daß das Anthrachinon die Zusammensetzung eines zweiten Anhydrids der Benzoësäure besitzt. Man hat nämlich:



„In welcher Weise diese Condensation gedacht werden kann, wollen wir für den Augenblick nicht eingehender erörtern; wir bemerken nur, daß unter den verschiedenen Vorstellungen, die man sich bilden kann, eine ist, welche zu der jetzt gebräuchlichen Anthrachinonformel führt, dabei aber den beiden Sauerstoffatomen ihren Platz an den mittleren Kohlenstoffatomen des Anthracens anweist.“

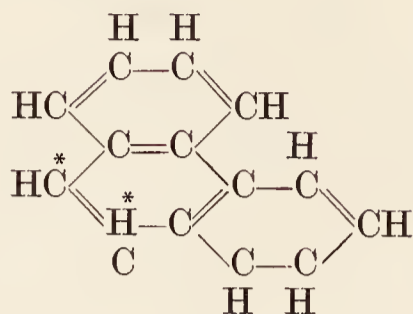
Um diese Ausführung zu verstehen, muß man sich daran erinnern,

¹⁾ B. 5, 908 (1872); Bonn, N. G. N. H. (1872), S. 155; Band II, 592.

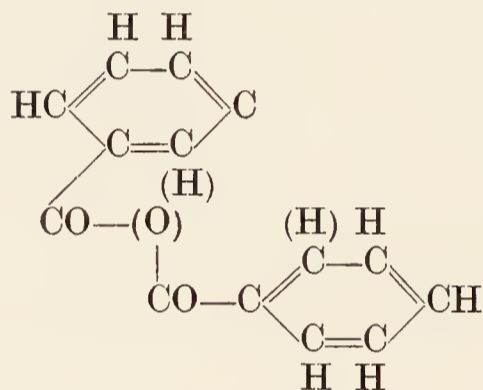
²⁾ Die Aufgabe, das Tetraphenylmethan darzustellen, löste erst 1897 M. G o m b e r g in Heidelberg in V i c t o r M e y e r s Laboratorium, und zwar auf einem ganz anderen Wege: durch Zersetzung von Triphenyl-azo-benzol $(\text{C}_6 \text{H}_5)_3 \text{C} - \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6 \text{H}_5$ beim Erhitzen: B. 30, 2043 (1897); 36, 1088 (1903).

³⁾ Vgl. B. 3, 751 (1870): A r n o B e h r.

daß man damals nach C. Graebe und C. Liebermann¹⁾ dem Anthracen die folgende Formel gab:



Ersetzt man an den beiden „mittleren“, von mir besternten Kohlenstoffatomen die beiden Wasserstoffatome durch zwei Sauerstoffatome, so erhält man die Formel für Anthrachinon, die sich von der entsprechend geschriebenen Formel von Benzoësäureanhydrid leicht durch Wegnahme von einem Molekül Wasser ableiten läßt; die als Wasser austretenden Atome sind eingeklammert:



In demselben Heft der Berichte, das die beiden Abhandlungen von Kekulé und Franchimont enthält, steht die Mitteilung von E. Ostermayer und R. Fittig „Ueber einen neuen Kohlenwasserstoff aus dem Steinkohlenteer²⁾“, in dem der mit dem Anthracen isomere, von Fittig *Phenantren* genannte Kohlenwasserstoff beschrieben wird; ihm kommt die eben ausgeführte, von Graebe und Liebermann zuerst für das Anthracen gewählte Formel zu.

Außerdem beobachteten Kekulé und Franchimont noch einen neben Anthrachinon in sehr kleiner Menge auftretenden, bei 145° schmelzenden Kohlenwasserstoff, für den sie aus einer mit sehr wenig Substanz ausgeführten Elementaranalyse die Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{10}$ ableiteten. Kurz darauf erhielt Arno Behr³⁾ denselben Kohlenwasserstoff bei der Destillation von benzoësaurem Baryt in größerer Menge und war geneigt, ihn für das von Kekulé und Franchimont gesuchte Tetraphenyl-

¹⁾ B. 1, 50 (1868); A. Suppl. 7, 258—322 (1870).

²⁾ B. 5, 933 (1872); vgl. C. Graebe: B. 5, 861 und 968; C. Glaser, B. 5, 982.

³⁾ B. 5, 970 (1872).

methan zu halten. Tatsächlich hatten Kekulé und Franchimont das *Diphenylenphenyl-methan* oder *Phenyl-fluoren* $(C_6H_4)_2CH \cdot C_6H_5$ zuerst unter Händen, dessen Konstitution durch Auffindung neuer Bildungsweisen aus Fluoren-alkohol, Benzol und Schwefelsäure von Hemilian¹⁾ und aus Triphenylmethanchlorid durch Erhitzen von Emil und Otto Fischer²⁾ bewiesen worden ist.

Die *Destillation unter vermindertem Druck* des Benzophenonchlorides haben Kekulé und Franchimont in einem Apparat ausgeführt, „in welchem mittelst einer Bunsen'schen Wasserluftpumpe ein luftverdünnter Raum erhalten wird, während gleichzeitig eine durch den Tubulus des Siedegeäßes eingeführte und mit einer feinen Spitze in die siedende Flüssigkeit eingeführte Röhre einen schwachen Luftstrom vermittelt“. Der schwache Luftstrom verhindert das Stoßen der Flüssigkeit und stellte in dieser Form eine für diese Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium wichtige Erfindung dar.

Um den Druck im Destillationsgefäß zu messen, benutzte man zu jener Zeit im Kekulé'schen Laboratorium ein Glasrohr, das mit einem zwischen Pumpe und Vorlage eingeschalteten T-Rohr verbunden war und in ein Gefäß mit Quecksilber eintauchte³⁾. Die Steighöhe des Quecksilbers in der Röhre wurde gemessen. Wenn also Kekulé und Franchimont angeben: „Bei einem Druck von 671 mm war der Siedepunkt“ — des Benzophenonchlorids — „sehr constant 220°“, so ist darunter der Druck zu verstehen, den man erhalten würde, wenn man 671 von dem damaligen Barometerstand abzieht, also etwa 760 minus 671 = 89 mm.

Später ersetzte Claisen das Steigrohr durch ein U-förmiges Manometer, das eine unmittelbare Ablesung des im Destillationsapparat herrschenden Druckes gestattete⁴⁾.

1) B. 11, 202, 837 (1878).

2) B. 11, 612; A. 194, 257 (1878).

3) A. 137, 20 (1866): Apparat von Wilhelm Körner zur Destillation im Vakuum.

4) Die Destillation unter vermindertem Druck im Laboratorium von Richard Anschütz und H. Reitter, II. Auflage. Bonn. Friedrich Cohen 1895.

Kekulé's Berufung nach München.

In den Herbstferien 1874 unternahm Kekulé mit seinem Sohn Stephan eine Erholungsreise in die Schweiz, die er dringend nötig hatte. In einem Brief vom 20. Okt. 1874 an Erlenmeyer schreibt er u. a.:

Auf dem Rückweg — von der Schweiz — hätte ich Sie gerne besucht, aber ein Studium der Fahrpläne ergab, daß der Umweg über München doch allzu bedeutend war. Ueberdieß ist mir München verschlossen, solange die Liebig'sche Nachfolge am Himmel schwebt. Schreckt mich doch schon hinlänglich der Gedanke, daß ich einem persönlichen Besuch des Geh. Rath Völck (so heißt ja wohl der Mann!) ausgesetzt bin. Persönliche Besuche sind in derartigen Dingen weit unangenehmer als schriftliche Verhandlungen. Uebrigens höre ich aus guter Quelle, daß der betr. Geh. Rath erst Anfang Dezember zu reisen gedenkt.

Einem Brief Kekulé's an Erlenmeyer vom 28. Nov. 1874 entnehme ich folgende Stelle:

Von hier nichts Neues von Belang. Mit meiner Gesundheit geht es relativ leidlich, aber stark wackelig. Constantes Ohrensausen, häufig nervöse Schwächezustände, etc., aber man krabbelt so weiter.

Am 11. Januar 1875 erhielt Kekulé ein Schreiben von Ministerialrat Völck mit der vertraulichen Anfrage, ob er an und für sich geneigt sei, einen Ruf nach München anzunehmen. Kekulé teilt dies Erlenmeyer sofort mit und schreibt:

Hätte ich nicht wegen meines Kleinen Angst vor dem lumpigen Klima, so wäre ich wohl gar nicht im Zweifel.

Darin liegt der Hauptgrund, der Kekulé zur Ablehnung dieses höchst ehrenvollen Rufes bewog; er schreibt darüber am 3. Febr. 1875 ausführlich an Erlenmeyer:

Die Zeitungen haben es dießmal sehr eilig und es ist Ihnen vielleicht nicht mehr neu, daß ich den Ruf nach München seit vorgestern definitiv abgelehnt habe. Was man in München dazu sagen wird, ist mir leidlich einerlei, unser Curator — Beseler — und das Ministerium meinen, ich habe mich außergewöhnlich anständig benommen und auch hier ist man allgemein zufrieden, daß ich bleibe. Ihnen muß ich natürlich die Motive meines Ablehnens und die wichtigsten Details der Unterhandlung mittheilen, und ich habe nichts dagegen, wenn Sie dieselben weiter verbreiten. Hauptmotiv ist das verrufene Klima, wie Sie weiter noch sehen werden. Dazu kommt das Gesetz der Trägheit, verstärkt durch das Bewußtsein, daß ich nicht mehr der Alte, sondern vielmehr ein Alter bin. Auf Völck's ersten

Brief, in welchem er fragte „ob ich im Allgemeinen geneigt sei“ und für den Fall einer bejahenden Antwort seinen Besuch in Aussicht stellte, schrieb ich, ich könne die so bestimmt gestellte Frage, grade, weil er seinen Besuch in Aussicht stelle, nicht mit derselben Bestimmtheit beantworten; ich sei zwar im Allgemeinen und für meine Person nicht abgeneigt, aber ich habe doch gewisse, wesentlich auf klimatischen Verhältnissen gegründete Bedenken, die gerade für mich, der ich als Wittwer mit einem einzigen Söhnchen lebe, besonders in's Gewicht fallen, und ich müsse zunächst nach dieser Richtung hin mich noch weiter informiren. Völck's Brief theilte ich unserem Kurator mit. Darauf kam umgehend an diesen ein Brief des Ministers, der die Hoffnung aussprach, ich werde mich halten lassen und mich ersuchte meine Wünsche resp. Bedingungen zu äußern. Ich machte also ein langes Aktenstück, stellte keine Bedingungen, sondern machte Voraussetzungen und formulirte Wünsche. Ich erklärte gradezu, meine Neigung sei für bleiben, aber der Ruf habe immerhin viel Verführerisches. Ich ersuchte schließlich den Curator, eine baldige und bestimmte Antwort des Ministers zu veranlassen, da ich sonst genöthigt sein würde, mit der bayerischen Regierung in nähere Verhandlungen zu treten, was ich am Liebsten ganz vermeiden möchte, weil die Consequenzen mit Sicherheit nicht vorauszusehen seien. Das Schreiben ging mit einem Bericht des Curators den 24. Jan. hier ab. Am 28. traf ein Brief von Göppert, Ministerialrath für Personalia, ein, welcher meldete, der Cultus-Minister sei mit Allem einverstanden, müsse aber noch den Finanzminister fragen, ich möge mich noch ein paar Tage gedulden. Am 31. kam dann eine Depesche vom Ministerialrath Greiff, im Namen des Cultus-Ministers des Inhalts: die Gehaltserhöhung sei direkt bewilligt; alles Weitere solle auf den nächsten Etat gesetzt werden. Da schrieb ich den 1. Febr. an Völck: meine früheren Bedenken seien durch weitere Erkundigungen bestärkt und vermehrt worden, andererseits sei meine Neigung, in den mir lieb gewordenen Verhältnissen zu verbleiben, dadurch erhöht worden, daß die diesseitige Regierung durch Wort und That den dringenden Wunsch an den Tag gelegt habe, mich zu halten; ich ziehe es also vor zu bleiben.

Ich denke Niemand wird mir Vorwürfe machen können; ich selbst mache mir wenigstens keine. Was ich nun hier erreicht habe, ist Folgendes:

Gehaltserhöhung auf 3000 Thlr., neben der freien Wohnung. Ich hatte seither 2200, und hätte gewiß mich beträchtlich höher schrauben können, wenn ich es nicht für unanständig gehalten hätte und wenn ich nicht Alles hätte vermeiden wollen, was man als Handeln oder gar Schachern hätte bezeichnen können. Den 2ten Punkt sollten mir alle Professoren der Chemie danken. Ich habe es, freilich vorläufig nur im Princip, durchgesetzt, daß auf den nächsten Etat 400 Thlr. gesetzt werden als Gehalt eines „Assistenten des Direktors“ — denn der Titel Privatassistent ist officiell doch wohl nicht zulässig — mit der Funktion, dem Direktor sowohl beim Unterricht als bei seinen wissenschaftlichen Arbeiten behülflich zu sein. Da wäre also erreicht, was in Wiesbaden *) allgemein als wünschenswerth bezeichnet wurde; und wenn wir uns damals gewissermaßen verpflichteten, der erste, der in die Lage komme, es erreichen zu können, solle im Interesse Aller

*) Auf der Naturforscher-Versammlung 1873.

einen vom Staat bezahlten Privatassistenten durchsetzen, so freue ich mich, daß ich dieser Erste sein konnte.

Meine sonstigen Wünsche betreffen Kleinigkeiten. Privater Natur sind mir noch zugestanden Doppelfenster an die Direktorwohnung; das Uebrige sind kleine Forderungen für's Institut, die offenbar auch sonst bewilligt worden wären, und die ich nur ohne viel Mühe durchsetzen wollte.

Es wäre mir nun lieb, wenn Sie mir mittheilen wollten, ob Sie mein Vorgehen korrekt und anständig finden. Wenn ich nämlich auch auf das Urtheil der eigentlichen Münchener etwas sinne, so lege ich um so mehr Wert auf das Ihrige.

Jetzt bin ich nun sehr gespannt, gelegentlich zu erfahren, was man in München weiter anfangen wird. Ich meine man muß sich an Baeyer wenden. Er macht jetzt prächtige Sachen, um die ich ihn beneiden würde, wenn ich dazu fähig wäre. Ich habe ihn um Neujahr in Str(aßburg) besucht.

Herzlichen Gruß Ihr alter Aug. Kekulé.

Was Kekulé voraussah, trat ein, Baeyer wurde berufen und nahm den Ruf an.

Beseler aber berichtete am 22. Jan. 1875 an das Ministerium Folgendes über Kekulé's Ablehnung des Münchener Rufes:

Zunächst kann ich hervorzuheben nicht unterlassen, daß der p. Kekulé die ganze Angelegenheit mit einer Loyalität, einer persönlichen Würde und einem Anstand behandelt hat, die nicht allein den angenehmsten Eindruck machten, sondern auch die Hoffnung erweckten, daß wenigstens an hiesiger Universität sein Beispiel für spätere analoge Fälle zur Nachahmung auffordern wird.

Eindrücke, die der Verfasser 1875 von Kekulé als dessen Assistent empfing.

Im Frühjahr 1875 hatte ich die Ehre und das Glück, Kekulé's Vorlesungsassistent zu werden. Die beiden vorhergehenden Semester brachte ich in Tübingen zu, um mich unter Rudolph Fittig in der organischen Chemie weiter auszubilden; in seinem Laboratorium herrschte die regste wissenschaftliche Tätigkeit. Sommer und Winter widmete Fittig die frühen Morgenstunden Literaturstudien, ehe er ins Laboratorium kam und beherrschte die ganze organische Chemie. Eine Reihe von Doktoranden arbeitete damals über Benzolsubstitutionsprodukte — August Bantlin gelang es, das m-Nitrophenol darzustellen —, andere waren mit der Untersuchung ungesättigter Säuren beschäftigt. Fittig ließ unter anderem Kekulé's Arbeiten über Fumar- und Maleinsäure wiederholen, er war Anhänger der von Kekulé und Swarts angenommenen sogenannten „Lückenformel“ der Maleinsäure, weil diese Säure leichter Brom anlagerte als die Fumarsäure. Mir hatte Fittig, als

ich mit der Darstellung von Uebungspräparaten fertig geworden war, die Untersuchung der Hydrosorbinsäure vorgeschlagen, aus der ich durch Erhitzen mit Jodwasserstoff im geschlossenen Rohr n-Caprinsäure dargestellt hatte. Gegen Ende des Wintersemesters schrieb Z i n c k e an F i t t i g, daß Kekulé einen Vorlesungsassistenten suche. Auf F i t t i g's Rat bewarb ich mich um die Stelle, die ich auf seine Empfehlung hin erhielt und begann meine neue Tätigkeit als Nachfolge von R i n n e im Sommersemester 1875 im chemischen Institut, in dem ich auch die freigewordene Dienstwohnung bezog, und das fünfzig Jahre meine Arbeitsstätte bleiben sollte.



Abb. 86. Rudolph Fittig.

Persönlich hatte ich Kekulé vorher noch nicht kennen gelernt, aber manches in den Darmstädter Kreisen von ihm gehört, da ich während meiner Studienzeit auf dem Polytechnikum in Darmstadt 1870/71 bei drei in den bescheidensten Verhältnissen lebenden Basen Kekulé's eine behagliche sonnige Studentenbude bewohnte. Die drei unverheirateten Damen waren die Töchter des verstorbenen Oberförsters Kekulé, der eine Zeitlang die Försterei Mitteldick inne hatte. Die Bleistiftskizze Kekulé's von diesem kleinen Häuschen (Abb. 6, Seite 5) ist dem Kapitel „Jugendzeit“ eingefügt. Als meine freundlichen Gönnerinnen hörten, daß ich mich bei ihrem Vetter um eine Assistentur beworben hatte, empfahlen sie mich ihm in jeder Hinsicht. Die Art, wie mich Kekulé bei meinem Dienstantritt empfing, war denn auch so gewinnend gütig, daß sie mir jede Befangenheit nahm. Da er noch mit seinem Hausmeister F e s t zu reden hatte, rief er mit den Worten „Hier ist ein Darmstädter Landsmann!“ seinen elfjährigen Sohn Stephan herein, der mir einen für sein Alter ausnehmend gesellschaftsgewandten Eindruck machte; wir schlossen in den nächsten Jahren eine Freundschaft, die seither keinem Wandel unterworfen war. Kekulé fragte mich dann nach meinen Eltern, nach Darmstädter Bekannten und sprach die Erwartung aus, daß ich mich in meiner durch die Vorbereitung der Vorlesungen nicht beanspruchten

Zeit an seinen Experimental-Untersuchungen beteiligen würde, was ich begeistert versprach. Da Kekulé im Sommersemester organische Chemie las, so waren nur von Zeit zu Zeit Versuche vorzubereiten. Kekulé erörterte jedesmal mit mir das Thema der nächsten Vorlesung und benutzte diese Besprechungen zu belehrender Prüfung. Die Vorträge selbst waren in sich abgerundete Kunstwerke; er sprach völlig frei. So sehr er sich auf sein staunenswertes Gedächtnis verlassen konnte, nahm er doch stets einen kleinen Zettel mit, auf dem er sich Namen und Zahlen aufgeschrieben hatte und auf den er meist erst kurz vor der Vorlesung noch einmal einen Blick warf. Dabei legte Kekulé besonderen Wert auf die Geschichte der Chemie. Häufig schrieb Kekulé mit meiner oder des Laboratoriumsdieners K o l f s Hilfe vor der Vorlesung Tabellen an eine oder mehrere Tafeln, auch versah er die Tafeln manchmal mit Kreidepunkten, die man kaum bemerkte, so daß die während der Rede entstehenden Formeln und Reaktionsgleichungen musterhaft übersichtlich untereinander standen. Dabei wendete er den Zuhörern nie den Rücken, sondern schrieb die Formeln an, ohne das Auditorium ganz aus den Augen zu lassen. Unübertrefflich war seine Art, die Vorlesungsversuche auszuführen und seinen Vortrag so einzurichten, daß das Experiment genau an der richtigen Stelle das gesprochene Wort begleitete. Kekulé hielt viel auf sein Aeußeres, er machte einen weltmännischen Eindruck voll ungesuchter Würde.

In Kekulés sonnigem, nach Südwesten gelegenen Privatlaboratorium standen vier Arbeitstische in den vier Fenstern, dazwischen waren in die drei Mauerpfeiler kleine Abzugsnischen eingebaut. An dem nördlichsten Tisch arbeitete Kekulé, neben ihm sein Privatassistent, die anderen zwei Tische waren verfügbar für den Vorlesungsassistenten und einen oder den anderen Kollegen, dem Kekulé einen Freiplatz gab.

In Kekulés Privatlaboratorium arbeitete damals über ein Jahr der lebenswürdige Deutschrusse V i c t o r v o n R i c h t e r ¹⁾ „Ueber die Einwirkung von Cyankalium auf halogensubstituirte Nitroverbindungen“ ²⁾, eine Reaktion, für die sich Kekulé, der V. v. Richter gut leiden mochte, lebhaft interessierte. Kurz vorher war Wilhelm K ö r n e r s berühmte Abhandlung „Studi sull'isomeria delle cosiddette sostanze aromatiche a sei atomi di carbonio“ ³⁾ erschienen, die es

¹⁾ Nachruf auf V i c t o r v o n R i c h t e r von G. P r a u s n i t z, B. 24, III, 1123 (1891).

²⁾ B. 8, 1418 (1875).

³⁾ G. 4, 305—446 (1874); vergl. J. 1875, 299—366.

V. v. Richter ermöglichte, die Ergebnisse seiner Versuche richtig zu deuten. V. v. Richters vortreffliche Lehrbücher der anorganischen Chemie und der Chemie der Kohlenstoffverbindungen sind durch Kekulé's Vorlesungen, die er hörte, beeinflußt worden.

Zunächst hatte ich in großem Maßstabe Camphersäure zu bereiten und den camphersauren Kalk zu destillieren. Aus dem Destillat war durch fraktionierte Destillation das Campherphoron darzustellen, das der Chef mit dem Phoron aus Aceton vergleichen wollte.

Ferner wollte Kekulé das von

Wurtz damals entdeckte *Aldol* kennen lernen, das ich darstellte und größere Mengen Crotonaldehyd für ihn bereitete, von dem ausgehend er das Benzol synthetisch zu gewinnen hoffte. Später prüfte Kekulé die Formel des Alloxans, dessen Konstitution als Mesoxalylharnstoff er zu bezweifeln geneigt war, weil es bei der Oxydation mit Salpetersäure Parabansäure gab und er sich den Reaktionsmechanismus nicht mit der Alloxanformel klar machen konnte. Ferner hatte ich Uroxansäure und die noch nicht lange vorher von Adolph Strecker entdeckte Oxonsäure darzustellen, über deren Konstitution sich Kekulé eine eigene Ansicht gebildet hatte.

Kekulé's Dekanat.

Allein Kekulé hatte nicht viel Zeit für diese Arbeiten übrig, da er vom 18. Okt. 1875 an auf ein Jahr zum Dekan der philosophischen Fakultät gewählt worden war. Er führte die Fakultätsgeschäfte äußerst gewissenhaft, registrierte im Gegensatz zu manchen anderen Vorgängern und Nachfolgern sorgfältigst die Aus- und Eingänge, wovon ich mich später überzeugt habe, als ich selbst Dekan war. Auch rühmten mir Kekulé's Kollegen seine Leitung der Fakultätssitzungen.



Abb. 87. Victor von Richter. 1890.

Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen
Instituts 1875/76.

Für das Wintersemester hatte Zincke einen ehrenvollen Ruf als Nachfolger des am 24. April 1875 verstorbenen Professors Ludwig Carius¹⁾ in Marburg angenommen. An seiner Stelle erhielt Otto Wallach die Oberassistentur und wurde bald darauf zum außerordentlichen Professor befördert. Claisen folgte ihm als Unterrichtsassistent im organischen Saal. Im Frühjahr 1876 bekam Gustav Schultz, ein Schüler von Carl Graebe in Königsberg, die neubewilligte Stelle eines Assistenten des Direktors. Schultz hatte durch seine sehr schöne Doktorarbeit „Ueber Diphenyl“²⁾ — auf Veranlassung von Graebe ausgeführt —, in deren Verlauf er auch die Konstitution des Benzidins aufklärte, sich bereits bekannt gemacht als „*Diphenyl-Schultz*“. Er stak voll Arbeitsideen, die sich zumeist auf dem damals neuen Gebiet der höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe und der Teerfarbstoffe bewegten. Da uns Kekulé nicht ausreichend beschäftigte, schlug mir Schultz vor, mit ihm gemeinschaftlich zu arbeiten. Wir wurden bald gute Freunde und ich habe viel von ihm in der Behandlung der Teerkohlenwasserstoffe gelernt, von denen uns besonders das noch nicht lange bekannte Phenanthren fesselte.

Zu uns gesellte sich der Schotte Francis R. Japp³⁾, der in Heidelberg unter Bunsen, Kirchhoff und Kopp studiert und dort promoviert hatte. Er blieb 1877 und 1878 in Bonn, um sich unter Kekulé in organischer Chemie auszubilden. Vier Jahre älter als Schultz und ich, nahm er bald an unseren Experimentaluntersuchungen teil, da ihn Kekulé, durch das Rektorat stark beansprucht, nicht aufforderte, mit ihm zu arbeiten. Japp verkehrte dadurch viel in Kekulé's Privatlaboratorium, wo Schultz und ich unsere Arbeitsplätze hatten. Er traf dort häufig mit Kekulé zusammen, der sich gern mit dem besonnenen, scharfsinnigen Schotten unterhielt und ihm ein glänzendes Zeugnis ausstellte. So empfohlen, erhielt Japp bei Frankland am University-College in London erst die Stelle eines Demonstrators, dann wurde er Assistent-Professor und folgte später einem ehrenvollen Ruf auf den Lehrstuhl der Chemie an der Universität Aberdeen.

¹⁾ Nachruf von Ladenburg auf Carius, B. 9, 1892 (1876), vgl. auch Pogg. Hdw. III, 235. ²⁾ A. 174, 201 (1874).

³⁾ Francis R. Japp by Alex. Findlay, Journ. of Chem. Soc. 1926, S. 1008—20.

Der Eindruck, den J a p p von Kekulés Persönlichkeit empfangen hatte, spiegelte sich in der beredten Kekulé Memorial Lecture wieder, die er als Nr. 7 der Chemical Memorial Lectures der Chemical Society am 15. 12. 1897 veröffentlichte.

Von den zahlreichen Ausländern, die um jene Zeit in Bonn studierten, um Kekulés Vorlesungen zu hören und in seinem Institut zu arbeiten, schlugen die folgenden Chemiker die akademische Laufbahn ein:

1876/7. P e t e r P h i l l i p s B e d s o n, später Professor der Chemie am Durham-College der Universität Newcastle-on-Tyne.

• 1876/9. L e o n a r d P. K i n n i c u t t¹⁾, später Professor der Chemie an der Technischen Hochschule in Worcester, Mass. U. S. A.

1879/80. A m é P i c t e t, später Professor der Chemie an der Universität Genf.

1882/83. E r n e s t J a m e s M a r s h, später Professor der Chemie in Oxford.

Kinnicutt und Pictet sind mir damals liebe Mitarbeiter gewesen und Freunde geworden.

Kekulés zweite Heirat.

Am Ende des Sommersemesters 1876 verlobte sich Kekulé — ein Ereignis, das er E r l e n m e y e r am 14. August folgendermaßen mitteilte:

Liebes Erlchen!

Wünschen Sie mir Glück, oder lachen Sie mich aus! Machen Sie das wie Sie wollen, aber staunen Sie zunächst bei der ungeheuerlichen Nachricht. Ich habe mich plötzlich verlobt und werde noch plötzlicher heirathen. Meine demnächstige ist Frln. L o u i s e H ö g e l²⁾, aus Cöln, eine junge Dame, die seit etwa einem Jahr bei mir im Hause ist, und jetzt, wie ich hoffe, noch recht lange, in etwas veränderter Stellung dableiben soll. Da wir keinerlei Grund zum Warten haben, ist die Hochzeit schon auf den 26. d. M. festgesetzt.

In Eile, aber mit bestem Gruß in alter Freundschaft

Ihr Aug. Kekulé.

Schon vorher hatte er über seine Verlobung und Heirat an Z i n c k e geschrieben, um ihn als Trauzeugen zu bitten. Durch eine Erkrankung seiner Braut verzögerte sich die Hochzeit, die erst am 1. Oktober stattfand, so daß Kekulé mit seinem Sohn S t e p h a n vorher den Rest der Herbstferien zu einer Erholungsreise in die Schweiz verwenden konnte.

¹⁾ L e o n a r d P a r k e r K i n n i c u t t 1854—1911 von Richard Anschütz: B. 44, 3567.

²⁾ Geb. 21. Jan. 1845 zu Köln; † 17. Okt. 1920 Bad Godesberg.

Die Heirat wirkte auf Kekulé's wissenschaftliche Tätigkeit dauernd äußerst ungünstig ein. Denn seine Gattin hatte nicht die Gabe, ihn mit den Haushaltungssorgen nach Möglichkeit zu verschonen. Im Gegenteil, als nach Jahresfrist seine Gattin einem Sohn Fritz¹⁾ das Leben schenkte und dazu in den nächsten Jahren seine hübschen, ihm ähnlich sehenden, begabten Töchter Louise²⁾ und Auguste³⁾ kamen, war Kekulé durch Frau und Kinder, an denen er mit zärtlicher Liebe hing, dauernd beansprucht. Darunter litt auch der gesellschaftliche Verkehr mit seinen befreundeten Kollegen Not, da es seine Gattin nicht verstand, sich in diesen Kreisen eine Stellung zu erringen. Ständiger Hader seiner Frau mit den Dienstboten, die nie lange aushielten, wirkte sehr ungünstig auf die Hausführung. Ohne Interesse für Kunst und ganz unmusikalisch, ließ auch die Ausbildung der Kinder, die verspätet in die Schule kamen, viel zu wünschen übrig. Der Sohn Fritz, seiner Mutter im Aeußeren ähnlich, war so unbegabt, daß er nicht imstande gewesen ist, sich Gymnasialbildung zu erwerben. Kekulé litt schwer unter dem häuslichen Ungemach, ohne diese Verhältnisse meistern zu können. Wie unglücklich die von ihm getroffene Wahl seiner zweiten Frau für seine Kinder werden sollte, ahnte Kekulé nicht und erlebte es nicht. Seine Gattin stammte aus einer schwindsüchtigen Familie, ihr Vater war diesem Uebel früh erlegen; diese Anlage vererbte sie auf ihre Kinder, die sämtlich in mittlerem Lebensalter an dieser Krankheit starben. So lange seine Kinder noch nicht reisefähig waren, suchte Kekulé in kurzen Ferienreisen im Frühjahr und Herbst sich zu erholen, auf denen ihm sein Sohn Stephan ein verständnisvoller, fröhlicher Begleiter war.

Einen Monat nach seiner Heirat erkrankte Stephan an den Masern. Kekulé, der ihn pflegte, steckte sich an und litt bei seinem Alter schwer unter dieser Hautkrankheit. Am 21. April 1877 schreibt er darüber an Erlenneyer:

Daß ich in diesem Winter die Masern hatte, ist Ihnen wohl bekannt geworden. Seitdem leide ich fortwährend an allerlei Katarrhen, die ich bisher trotz

1) * 22. Januar 1878, verheiratet mit Fräulein Henny Rösch, in kinderlos gebliebener Ehe, † 17. April 1918.

2) * 24. Juni 1882, † 15. Febr. 1905.

3) * 21. Oktob. 1885, verheiratet mit Dr. med. Rösch, Direktor des Krankenhauses in Mühlhausen in Thüringen; † 9. Oktob. 1919 in Mühlhausen. Dieser Ehe entstammt ein Sohn Heinz Stephan, der im Sommer-Semester 1929 die Universität Jena bezog, um Jurisprudenz zu studieren.

aller Vorsicht nicht los werden konnte. Während der Ferien war ich mit Frau und Kind an der Riviera (Genua, San Remo, Monaco, Nizza etc.), aber ich habe mich doch nur halb erholt und muß hier auf Frühlingswetter hoffen, was freilich eine langwierige Arbeit zu sein scheint, die verwöhnten Leuten, wie wir es jetzt sind, doppelt ungemüthlich erscheint.

Kekulé's Rektorat 1877/78.

Im Sommer 1877 wählten seine Kollegen Kekulé zum Rektor der Universität, die im folgenden Jahr ihr 60jähriges Stiftungsfest feierte, und in dem der zukünftige Thronerbe, Prinz Wilhelm von Preußen, die Universität Bonn beziehen sollte. Bei der Uebernahme seines Ehrenamtes hielt er seine bedeutende Rede:

„Die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“¹⁾.

Als Kekulé über dieses Thema sprach, war seine aktive Beteiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie abgeschlossen, sie zeigt daher, ohne seinen Namen zu nennen, wie er seine verschiedenen Leistungen in den Rahmen dieser Entwicklung einfügt. Einleitend bespricht er die Stellung der Chemie unter den Naturwissenschaften und ihre Beziehungen zur Physik. „Die gemeinsame Aufgabe der allgemeinen Naturwissenschaft — der Physik und Chemie also — ist die Erforschung der Materie, ihrer Eigenschaften, ihrer Aenderungen und der Gesetze dieser Aenderungen; und die von ihnen erkannten Gesetze müssen überall da anwendbar sein, wo es überhaupt Materie giebt.“ Die Atomtheorie wird man „vorläufig als Grundlage weiterer Betrachtungen benutzen und, für jetzt wenigstens, auch der Definition der einzelnen Zweige der Naturwissenschaft zu Grund legen dürfen“. Er geht zu den Grund-Sätzen der Atomtheorie über und definiert die Chemie als die Wissenschaft der Atome, die Physik als die Wissenschaft der Molekeln „und es liegt dann nahe, denjenigen Theil der heutigen Physik, der von den Massen handelt, als besondere Disciplin loszulösen und für ihn den Namen Mechanik zu reserviren. Die Mechanik erscheint so als Grundwissenschaft der Physik und der Chemie, insofern beide ihre Molekeln und resp. Atome bei gewisse Betrachtungen und namentlich Rechnungen als Massen zu behandeln haben.“ Er setzt dann auseinander, „warum die chemische Dynamik ein noch nahezu unbebautes Feld ist, auf welchem das in unübersehbarer Menge angehäuften Material eine theoretische Bearbei-

¹⁾ Bonn, Verlag von Max Cohen & Sohn (Fr. Cohen) 1878; Band II, 903.

tung bis jetzt nicht finden konnte, während auf dem Gebiet der chemischen Statik reife oder wenigstens entwickelte Früchte in reichlicher Anzahl geerntet werden“.

Er zeigt, wie unsere wissenschaftliche Naturbetrachtung von Demokrit ausgeht, wie Boyle gegen Ende des 17. Jahrhunderts den Begriff des chemischen Elementes ausspricht und sagt dann: „Mögen immerhin manche und vielleicht alle die Körper, die wir jetzt als chemische Elemente ansehen, durch die Fortschritte der Erkenntnis als chemisch zerlegbar erkannt werden — wofür indessen keinerlei thatsächliche Andeutung vorliegt —; der Begriff des chemischen Elementes wird immer bestehen bleiben.“

Mit dem Begriff des Elementes entstand der weitere Fundamentalsatz der Chemie von der Unwandelbarkeit der Elemente, der „seit Lavoisiers berühmten Versuchen“ nicht mehr bestritten worden ist.

„Aus diesen Ansichten erwuchs zu Beginn des 19. Jahrhunderts die chemische Atomtheorie“ von Dalton, deren Annahmen er entwickelt. An den Begriff des chemischen Atoms knüpft er folgende Bemerkung:

„Mag immerhin der Nachweis geliefert werden, daß die chemischen Atome aus Theilchen feinerer Ordnung gebildet sind, oder mag die von William Thomson begründete Theorie der Wirbelringe, oder eine ähnliche Vorstellung, die die Atome als aus kontinuierlicher Materie entstanden auffaßt, durch die Fortschritte der Erkenntniß ihre Bestätigung finden, der Begriff der chemischen Atome wird dadurch nicht aufgehoben.“

Daltons Theorie schied nicht die Begriffe von Atom und Molekel. Das geschah 1811 durch Amadeo Avogadro, der den Satz aufstellte, „gasförmige Substanzen enthielten in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl von Molekeln, und die Molekeln beständen selbst bei elementaren Substanzen aus mehreren Atomen,“ dessen Bedeutung Cannizzaro fünfzig Jahre später den Chemikern klar machte. Kekulé stimmt jetzt der Vorstellung, daß die Gaspartikel mit den chemischen Molekeln identisch seien, rückhaltlos zu, über die er sich mit Lothar Meyer nach dem internationalem Chemiker-Kongreß in Karlsruhe 1860 lebhaft gestritten hatte. Daneben hebt Kekulé die Verdienste von Laurent und Gerhardt hervor, die Methoden auffanden, um auf Grund von chemischen Tatsachen die relativen Gewichte der Atome und der

Molekeln und selbst die absolute Anzahl der Atome in den Molekeln zu ermitteln.

Nach diesen Darlegungen kommt Kekulé zu seiner Teilnahme an der Weiterentwicklung der Dalton'schen Atomtheorie.

„Eine wesentliche Erweiterung erfuhr der chemische Theil der Atomtherorie vor etwa zwanzig Jahren durch die von Chemikern aufgestellte Hypothese, die als Theorie vom chemischen Werth der Atome bezeichnet worden ist.“ Nach einer Erklärung dieser Hypothese sagt Kekulé: „Diese Hypothese vom chemischen Werth der Elementaratome bietet nun freilich noch manche dunkle Punkte, aber sie hat doch zur Erkenntniß eines Gesetzes geführt, welches nicht nur für die Chemie, sondern für die gesammte Atomtheorie von fundamentaler Bedeutung ist, und welches die Chemiker als Gesetz der Verkettung der Atome bezeichnen. Die einzelnen Atome einer Molecül stehen nicht alle mit allen oder alle mit einem in Verbindung, jedes haftet vielmehr nur an einem oder an wenigen Nachbaratomen, so wie in der Kette Glied an Glied sich reiht.“

An dieses von ihm aufgestellte Gesetz von der Verkettung der Atome schließt Kekulé die Betrachtung über die Bewegung der Atome im Molekül an, die er in einer Abhandlung über den Zustand der sechs Kohlenstoffatome im Benzolring ausgesprochen hatte und die er jetzt ganz allgemein formuliert. Ueber die Art der Bewegung der Atome sagt er:

„Vielleicht darf sie als eine schwingende aufgefaßt werden in der Weise, daß die in der Zeiteinheit ausgeführte Anzahl von Schwingungen gerade den chemischen Werth darstellt, und daß in functioneller Schwingung befindliche und vielleicht aneinander anprallende Atome in chemischer Bindung erscheinen.“

Er geht dann auf die räumliche Lagerung der Atome und die dadurch veranlaßte Form der Molekeln ein, und spricht über „die Wahrscheinlichkeit der von Le Bel ausgesprochenen und von van't Hoff weiter ausgebildeten Hypothese vom unsymmetrischen Kohlenstoff, nach welcher die vier Verwandtschaften des Kohlenstoffatoms, die man seither schon tetraëdrisch darstellte, auch räumlich in tetraëdrischer Lage gedacht werden. Eine Hypothese, die zwar vielleicht nicht das unbedingte Lob verdient, welches Wislicenus ihr gezollt hat, aber jedenfalls noch weniger den herben Spott, welchen Kolbe über sie hat ergießen wollen“.

Hier sei darauf hingewiesen, daß van't Hoff nicht nur unabhängig von Le Bel, sondern zeitlich schon etwas früher als dieser die Theorie vom asymmetrischen Kohlenstoff entwickelt hat¹⁾, für die sich die erste Andeutung bei Pasteur findet. Aus der Art, wie Kekulé darüber spricht, sieht man, daß er den asymmetrischen Kohlenstoffatomen damals nicht ohne alle Bedenken gegenüber stand.

„Die Hypothese vom chemischen Werth führt weiter noch zu der Annahme, daß auch eine beträchtlich große Anzahl von Einzelmolekeln sich durch mehrwerthige Atome zu netz- und, wenn man so sagen will, schwammartigen Massen vereinigen könne, um so jene der Diffusion widerstrebenden Molekularmassen zu erzeugen, die man nach Grahams Vorschlag als colloidal bezeichnet.“

Daran reihen sich Betrachtungen „Ueber die Natur der Kraft, welche die Vereinigung der Atome hervorbringt.“ Die von dem großen Berzelius in so geistreicher Weise entwickelte elektrochemische Theorie hat sich als unzulänglich erwiesen. „Aller Wahrscheinlichkeit nach wird sie in einer demnächstigen Entwicklungsperiode der Wissenschaft wieder aufgegriffen werden, um dann, in verjüngter Form, auch Früchte zu bringen.“

Nachdem Kekulé vorher die Bedeutung der Hypothese vom chemischen Wert der Atome für ihre Bindung innerhalb der Molekel erörtert hatte, geht er zur Molekular-Attraktion über, die dadurch zu stande kommt, daß die in Bezug auf ihren chemischen Wert gesättigten Atome nicht nur aufeinander, sondern auch auf die Atome benachbarter Molekel Anziehung ausüben. „Nur so erklärt sich der Vorgang bei chemischen Zersetzungen und die Existenz jener endlosen Anzahl complicirterer Dinge, die man als Molekular-Additionen oder als Molekel höherer Ordnung auffaßt.“ Den Ausdruck Verbindungen höherer Ordnung für die durch Molekularaddition entstandenen Verbindungen führte Kekulé bei dieser Gelegenheit in die Wissenschaft ein; hingewiesen hatte er schon 1860 in Karlsruhe auf die Bedeutung dieser Verbindungen, zu deren Annahme ihn in vielen Fällen seine Hypothese von der konstanten Wertigkeit der Atome mehrwertiger Elemente zwang. „Dieselbe Ursache“ — die Molekularattraktion — „spielt umstreitig eine Rolle bei den sogenannten Masseneinwirkungen und katalytischen Zersetzungen. Auf sie ist die Bildung der Lösungen

¹⁾ Vgl. auch Jacobus Hendricus van't Hoff von Ernst Cohen, S. 134, Leipzig. Akademische Verlagsgesellschaft, 1912.

zurückzuführen, die man bisher als chemische Verbindungen nach wechselnden Verhältnissen bezeichnete, und die jetzt zweckmäßiger *moleculare Gemenge* genannt werden. Dieselbe Grundursache veranlaßt weiter die Erscheinungen der Cohäsion und der Capillarität, und es will also scheinen, als ob die Annahme besonderer Molecularkräfte in keiner Weise mehr nöthig sei.

„Da aber die Anziehung der Atome abhängig ist von ihrer Qualität, so ist es außerdem klar, daß die durch solche Atomanziehung veranlaßte Molecular-Attraction in geeigneten Bedingungen ein Orientiren aller sich aneinanderfügenden Molekeln erzeugen und so zu Körpern von regelmäßiger Molecular-Structur, also zu Krystallen führen muß.“

Dann findet Kekulé den Uebergang von dem Atomgewicht zu dem periodischen System der Elemente von Lothar Meyer und Mendeleeff. Es scheint ihm sicher, „daß der Zahlenwerth des Atomgewichts die Variable ist, durch welche die substantielle Natur und alle von ihr abhängigen Eigenschaften bestimmt werden“.

Zum Schlusse bespricht Kekulé die Bedeutung der aus den Beobachtungen abgeleiteten Naturgesetze und die Notwendigkeit der Aufstellung von Hypothesen und die Berechtigung der spekulativen Forschung. Denn es ist unbestreitbar, daß der menschliche Geist in der positiven Erkenntnis des Tatsächlichen keine volle Befriedigung findet, und daß deshalb die Naturwissenschaften noch ein weiteres, höheres Ziel zu verfolgen haben „das der Erkenntniß des Wesens der Materie und des ursächlichen Zusammenhangs aller Erscheinungen.“

Die Rede ist in der Art, wie sie die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie in knappen Zügen geschichtlich entwickelt und eine Reihe von Ausblicken eröffnet, ein Meisterwerk. Sie beweist, daß Kekulé über viele chemische und physikalische Erscheinungen, die weit außerhalb des Kreises seiner Experimentalarbeiten lagen, sich bestimmte Vorstellungen gebildet hatte, die er in Zusammenhang mit der Valenztheorie brachte.

Einen Mißklang nach Form und Inhalt bildet dazu die „*Kritik der Rectoratsrede von Aug. Kekulé*“ „über die wissenschaftlichen Ziele und Leistungen der Chemie“, die H. Kolbe nicht nur in dem Journal



Abb. 88. Hermann Kolbe.
A. K.-Z.

für praktische Chemie¹⁾ veröffentlichte, sondern auch als besondere Schrift verbreitete. Er sieht in der Rede „eine Collection grober Styl- und Gedankenfehler“, die es ihm zur Gewißheit machen, daß Kekulé nicht „im Besitz der allgemeinen Bildung und der Schulung des Geistes sei, welche die Gymnasien gewähren“.

Zwei Seiten später aber heißt es: „Kekulé's Speculationen und Hypothesen haben immer einen merkwürdigen Reiz auf das Gros der Chemiker ausgeübt.“

Mit unfreiwilligem Humor stellt sich dann Kolbe das Zeugnis aus, der Valenztheorie, der Benzoltheorie, der Ableitung der

Isomeren der Benzolderivate verständnislos gegenüber zu stehen. In der van't Hoff'schen Hypothese vom unsymmetrischen Kohlenstoff sieht Kolbe einen „Unsinn“. Das alles wird vorgetragen in einem Ton unerträglicher Selbstgefälligkeit.

An das Drama reiht sich das Satyrspiel.

Auf Kolbe's Kritik folgt im Journal für praktische Chemie ein

„Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R.“;
von H. Kolbe“²⁾).

Mit diesem Schreiben hatte es folgende Bewandnis: Kolbe hatte es an sich gerichtet³⁾ und es enthielt bereits Einwände gegen Kekulé's Rektoratsrede, die in der „Kritik“ ausführlicher behandelt sind.

Kekulé, der Kolbe's Angriffe seither grundsätzlich ohne Antwort gelassen hatte⁴⁾, band sich den Anonymus vor und sagte in einer Form Kolbe seine Meinung, der der Humor nicht fehlte.

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 139—156 (1878).

³⁾ J. pr. Ch. [2] 16, 467 (1877).

²⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 157 (1878).

⁴⁾ A. 117, 164 (1861).

Er schickte seine „*Offene Antwort auf das vertrauliche Schreiben an Professor Kolbe*“¹⁾ mit einem Brief²⁾ vom 5. Febr. 1878 an Kolbe mit der Bitte, beide Schriftstücke ebenfalls im Journal für praktische Chemie zu veröffentlichen, ein Wunsch, dem er wohl oder übel entsprechen mußte. Kolbe bekennt sich als Verfasser des vertraulichen Schreibens; er durchsetzt den „Brief“ und die „Offene Antwort“ nach seiner Art mit Glossen, um den Eindruck nach Möglichkeit abzuschwächen. Allein es ist immer fatal, wenn man glaubt, einen Witz gemacht zu haben und dann auseinandersetzen muß, daß es ein Witz habe sein sollen. In diesem Fall verglich Kolbe in bekannter Bescheidenheit sein Machwerk mit der wundervollen Satire Wöhlers auf Dumas' Substitutionstheorie, in dem französischen Brief an Liebig, unterzeichnet S. C. H. Windler, „*Ueber das Substitutionsgesetz und die Theorie der Typen*“, ein Scherz, den Liebig sofort in den Annalen veröffentlichte³⁾ und über den die ganze chemische Welt lachte.

Ueber Kolbes „*Vertrauliches Schreiben*“ dürfte Niemand gelacht haben.

In seiner zweiten Rektoratsrede zur akademischen Feier des Geburtsfestes Sr. Majestät des Kaisers und Königs Wilhelm I. am 22. März 1878 sprach Kekulé über

*„die Principien des höheren Unterrichts und die Reform der Gymnasien“*⁴⁾.

Kekulé hat, wie früher (S. 6) berichtet, zuerst die Privatschule von Heinrich Schmitz und dann fünf und ein halbes Jahr das Gymnasium seiner Geburtsstadt besucht und es im Sommer 1847 mit einem ausgezeichneten Reifezeugnis verlassen. In seiner Rede weist er darauf, daß man ihm um so eher eine von anerzogenen Vorurteilen freie Meinung zutrauen dürfe, als ihm ein 14jähriger Aufenthalt in der Schweiz, in Frankreich, England und Belgien Gelegenheit gegeben habe, die Unterrichtssysteme dieser Staaten kennenzulernen und mit dem unseren zu vergleichen. Er erklärt dann, daß er in betreff des wichtigsten Punktes der gesamten Unterrichtsfrage mit Lothar Meyer⁵⁾ im Folgenden übereinstimme:

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 159 (1878); Band II, 575. ²⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 157 (1878).

³⁾ A. 33, 308 (1849).

⁴⁾ Bonn, Verlag von Emil Strauß, 1878; Band II, 917.

⁵⁾ Lothar Meyer trat in einer Reihe von Reden für die Einheitsschule ein. Der Aufsatz, den Kekulé im Sinn hatte, ist betitelt: „Die Zukunft der deutschen

„Ich hege die Ueberzeugung, daß jene Zweitheilung des Unterrichts, die sich in der Coexistenz der jetzigen Realschulen I. Ordn. neben den Gymnasien, und weiter in der Existenz der polytechnischen Hochschulen und der mit ihnen gleichstehenden Sonder-Academien neben den Universitäten ausspricht, schon jetzt üble Folgen hervorgebracht hat und in Zukunft noch schlimmere hervorbringen muß. Nicht in der Begründung der ursprünglichen Real- und Gewerbe-Schulen sehe ich einen Fehler, wohl aber darin, daß man beide später allzusehr gehoben, daß man aus den Realschulen Vorbereitungsanstalten für die Hochschulen und aus den Gewerbeschulen polytechnische Hochschulen gemacht hat. Bei dem Geist, der bis vor kurzem die Gymnasien und die Universitäten beselte, und der fast überall noch jetzt der herrschende ist, war eine solche Entwicklung natürlich, aber sie ist nichts destoweniger beklagenswerth.“

Dann hält Kekulé den Gymnasien die Vernachlässigung der Naturwissenschaften vor, deren Wert als Bildungsmittel nicht mehr bestritten werden könne, und den Universitäten die Vernachlässigung der realistischen Disziplinen. Es sei eine möglichste Einheit des höheren Schulunterrichts anzustreben und deshalb müßten die Gymnasien in der Art reformiert werden, daß sie die Einheitsschule für die Vorbildung zum akademischen Hochschulunterricht jeder Art bleiben könnten.

„So ist durch die Fehler der Gymnasien und der Universitäten, als nothwendige Folge, jene Zweitheilung des höheren Unterrichts entstanden.“

Kekulé macht dann Vorschläge, wie der naturwissenschaftliche Unterricht an den Gymnasien zu gestalten sei. „Dem mehr beschreibenden Unterricht in den niederen Klassen sollte sich in den höheren ein summarisches Studium der Anatomie und Physiologie anschließen. Es muß in der That für jeden Gebildeten für nöthig gehalten werden, daß er sich selbst zu beobachten und daß er sich von den Functionen des Körpers Rechenschaft zu geben vermöge, denn nur dadurch kann das Verständniß der Geistesfunctionen ermöglicht werden.“

Dann spricht er über den Unterricht in der Physik im Zusammenhang mit dem mathematischen Unterricht. Von der Chemie sagt er nach Erörterung ihres Bildungswertes „Als Disciplin für sich ist die Chemie

Hochschulen und ihrer Vorbereitungsanstalten.“ Breslau. Maruschke und Berendt, 1873; vgl. Lothar Meyer von Karl Seubert: B. 28, IV, 1146 (1895).

von den Gymnasien fern zu halten, aber gewisse chemische Begriffe sollten auch im Gymnasium gelehrt, das Interesse an chemischen Erscheinungen sollte geweckt und das Verständniß chemischer Vorgänge sollte vorbereitet werden.“

Als Lösung der ebenso schwierigen wie wichtigen Frage, „in welcher Weise der naturwissenschaftliche Unterricht für Gymnasien überhaupt fruchtbringend gemacht werden könnte“, empfiehlt Kekulé Folgendes: „In den Lehrplan der Gymnasien wäre eine besondere Disciplin aufzunehmen, die als kosmische Physik bezeichnet werden könnte. Da böte sich Gelegenheit, in großen Zügen Einzelnes aus der Astronomie, der physischen Geographie und der Geologie zu behandeln, die meteorologischen und überhaupt die in der Natur verlaufenden großartigen physikalischen Erscheinungen zu besprechen, und durch das Studium des Wassers, der Luft und wohl auch der Verbrennungsercheinungen auch chemische Thatsachen und Begriffe in den Kreis des Unterrichts zu ziehen.“ Das wird weiter ausgeführt.

Mit vollem Recht fordert dann Kekulé: „Auf den Gymnasien namentlich, in welchen bisher der sprachliche Unterricht allzusehr im Vordergrund gestanden hat, kann ein wirklicher Erfolg des naturwissenschaftlichen Unterrichts nur dann erwartet werden, wenn die Lehrer der Naturwissenschaft und das von ihnen vertretene Fach in jeder Hinsicht den Lehrern der klassischen Sprachen und dem sprachlichen Unterricht wirklich gleichgestellt werden.

„Auf die Gefahr hin, von praktischen Schulmännern für unpraktisch gehalten zu werden, will ich es wagen, als Vertheidiger eines Vorschlags aufzutreten, der, wie ich glaube, noch nicht hinlänglich berücksichtigt worden ist. Es wäre, so scheint mir, in ernste Erwägung zu ziehen, ob das Vorrücken von Klasse zu Klasse nothwendig in allen Fächern zu derselben Zeit stattfinden muß, oder ob es durchführbar wäre, ein fachweises Vorrücken einzuführen; in der Weise, daß die Schüler immer nur in denjenigen Fächern in die höhere Klasse übertreten, in welchen sie die nöthige Reife erlangt haben, während sie in all den Fächern, in welchen sie nicht genügen, den Unterricht in der niederen Klasse zu wiederholen hätten.“ Die Vorzüge dieser Maßnahme erörtert Kekulé und sagt dann:

„Es will mir scheinen, als habe eine solche Einrichtung beträchtliche Vorzüge vor der vielfach vorgeschlagenen Abzweigung der oberen

Classen in Parallelclassen von mehr humanistischer, neben anderen von mehr realistischer Richtung.“

Um die Schüler, die sich später nicht einem Universitätsstudium widmen wollen, von dem Gymnasium fernzuhalten, rät er zu einer Maßregel, die schon von einem der bewährtesten Schulmänner empfohlen worden ist. „Man gebe erst dem Reifezeugniß der Prima das Recht zum einjährig-freiwilligen Militärdienst und verleihe dasselbe Recht den Abgangszeugnissen der Mittelschulen, selbst wenn diese mit einer der Secunda oder sogar der Untersecunda entsprechenden Classe abschließen.“

Zum Schlusse seiner wohldurchdachten Ausführungen weist er nachdrücklich darauf hin, daß die Reorganisation des höheren Unterrichts eine der wichtigsten Fragen der Zeit sei, von deren richtiger Lösung, mehr als von etwas sonst, das Wohl künftiger Generationen abhängen.

Feier des 60jährigen Bestehens der Universität Bonn.

Unter Kekulé's Einfluß vereinigte sich die Bonner Studentenschaft zu einem großartigen Fackelzug am 24. Juli nach dem chemischen Institut, der Wohnung ihres Rektors, der von dem Balkon herab seinen jungen Kommilitonen es zu Herzen führte, einig zu bleiben, wie sie es heute seien; eine würdige Feier des sechzigjährigen Bestehens der Bonner Universität. Nach dem Fackelzug fand in der Beethoven-Halle der zur Feier des 60jährigen Stiftungsfestes der Universität von der Bonner Studentenschaft veranstaltete Kommers statt.

Zur Enthüllung des Denkmals von Friedrich Wilhelm III. am 26. Sept. in Köln folgte Kekulé einer Einladung des Festausschusses zur Teilnahme am Festmahle im Gürzenich.

Das Werk von Dreyfus-Brisac über den Universitätsunterricht in Bonn.

Im Sommer 1878 kam ein Mitglied der „société pour l'étude des questions d'enseignement supérieur“ in Paris, Edmond Dreyfus-Brisac, nach Bonn im Einverständnis mit den französischen Ministern des Unterrichts und des Aeußern, bei dem Kurator Beseler und dem Rektor Kekulé eingeführt durch ein Empfehlungsschreiben von Laboulaye¹⁾, dem Präsidenten der genannten Gesellschaft. Sowohl Kekulé

¹⁾ Edouard René Lefebvre de Laboulaye, französischer Rechtshistoriker und Publizist, geb. 18. Jan. 1811 zu Paris; auch in Deutschland bekannt ist seine amüsante Satire „Paris en Amérique“.

als Beseler gaben Dreyfus-Brisac jede gewünschte Auskunft über die Einrichtungen der Universität und gewährten ihm vertrauensvoll einen Einblick in die Besoldungsverhältnisse und die Honorareinkünfte der Dozenten, deren Vorlesungen er sämtlich besuchen durfte.

Das Ergebnis seiner Studien und Beobachtungen legte Dreyfus-Brisac in einem Buche seinen Landsleuten vor: „*Une Université allemande ou l'enseignement supérieur à Bonn*“¹⁾, das einen Teil der Publikationen der oben erwähnten Gesellschaft bildete und 158 Seiten umfaßt. Der Eindruck, den diese Schrift auf die Bonner Dozenten hervorrief, war kein günstiger. Man fand besonders, daß die darin enthaltene Kritik mancher Dozenten über die Aufgabe, die Dreyfus-Brisac zu lösen hatte, hinausging. Immerhin gibt die Schrift nach einer historischen Einleitung einen vollständigen, gut gegliederten Einblick in die Entwicklung und die damalige Organisation des Unterrichts der Universität Bonn, sowie einen Begriff von dem studentischen geselligen Leben und Treiben. Der Verfasser knüpft daran die Beschreibung der akademischen Festlichkeiten, zu denen er gastlich geladen war und an denen er teilgenommen hat, an dem zur Feier des 60jährigen Bestehens der Universität von der Studentenschaft veranstalteten Kommers in der Beethoven-Halle und dem aus demselben Grund dem Rektor dargebrachten großartigen Fackelzug. Gegen Ende des Sommersemesters 1878 lud der Rektor seine Kollegen mit ihren Familien zu einer Fahrt auf einem von ihm gemieteten großen Rheindampfer nach Rolandseck ein, die Dreyfus-Brisac mitmachte. Eine Abendgesellschaft bei dem Kurator Beseler führte ihn zusammen mit den damals in Bonn studierenden Prinzen und mit dem früheren Bonner Professor von Sybel, mit denen er sich längere Zeit unterhielt.

Schließlich bespricht Dreyfus-Brisac kurz die für eine Reform der französischen Universitäten seiner Ansicht nach besonders beachtlichen akademischen Einrichtungen der Bonner Universität, vor allem die Seminare und die Stellung der Privatdozenten. Eine Bibliographie der Universität Bonn stellt das benutzte literarische Material zusammen.

Prinz Wilhelm von Preußen hört bei Kekulé im Sommersemester 1879 *Experimentalchemie*.

Ende der Osterferien 1879 sagte mir Kekulé, dessen Privatassistent ich im Wintersemester 1877/78 geworden war, eines Tages: „Herr Dok-

¹⁾ Paris. Librairie Hachette & Cie. 1879.



Abb. 89. Prinz Wilhelm von Preußen.
A. K.-Z.

tor, Sie müssen wieder Vorlesungsassistent spielen“. Da aber damals mein befreundeter Kollege Adolph Liebmann aus Bacharach Vorlesungsassistent war, so meinte ich: „Kann dieser Kelch, den ich fünf Semester genossen habe, nicht an mir vorübergehen?“ „Nein“, entgegnete Kekulé, „ich halte dem Prinzen Wilhelm von Preußen im Sommersemester eine besondere Vorlesung über Experimentalchemie, die sollen Sie vorbereiten und mir assistieren.“ So geschah es. Prinz Wilhelm besuchte in Begleitung seines Adjutanten, Oberleutnant von Jacoby, die Vorlesungen mit größter Pünktlichkeit und regster Anteil-

nahme. Seinem Buche „Kaiser Wilhelm II., *Aus meinem Leben, 1859—1888*“ entnehme ich folgende Stelle¹⁾, die zeigt, welchen Eindruck er von dem berühmten Chemiker und dessen Vorlesungen empfangen hatte, dem er schon während Kekulés Rektorat ein Jahr vorher nähergetreten war.

„Auch der Chemiker August Kekulé mit dem wunderschönen Kopf war sehr nach meinem Geschmack, geistvoll, fein, vornehm, ungemein interessant, namentlich im Vorführen von Experimenten. Er besaß die seltene Gabe, dieses fesselnde, aber für den Laien recht komplizierte Gebiet in klarer, verständlicher Form und höchst anregend vorzutragen.“

Im Wintersemester 1879/80 war die Kälte so andauernd, daß der Rhein auf weite Strecken zugefroren war. Kekulé schlug mir vor, den Strom an seiner malerischsten Stelle zu queren und nahm mich an einem sonnigen Sonntag mit nach Oberwesel. Er war hingerissen von der Pracht der wunderbaren schneebedeckten Landschaft. Im Angesicht der

¹⁾ S. 161. 1927. Verlag von K. F. Koehler, Leipzig.

Lurlei überschritten wir den ver-
eisten Strom; ein unvergeßlicher
Eindruck.

*Kekulé nimmt vorübergehend
die Arbeit an seinem großen
Lehrbuch der organischen Che-
mie wieder auf.*

Die Berufung nach Bonn
hatte Kekulé keine Zeit mehr
für die Fortführung seines Lehr-
buches gelassen, von dem er zu-
letzt die erste Lieferung des
III. Bandes „*Die Phenole, die
Homologen des Chinons und die
Sulfoderivate der Kohlenwasser-
stoffe und Phenole*“ umfassend
1867 herausgegeben hatte. Seit-
dem ruhte die Arbeit, deren
Wiederaufnahme folgenden An-
laß hatte.

Gustav Schultz, mit dem ich über Phenanthren arbei-
tete, faßte den Plan, ein Buch über die sogenannten höheren aro-
matischen Kohlenwasserstoffe herauszugeben und forderte mich zur
Teilnahme auf. Ich erzählte von unserem Plan Kekulé, der damals
gerade wieder eine dringende Mahnung seines Verlegers Enke in
Stuttgart erhalten hatte, das Lehrbuch zu vollenden. Kekulé schlug
uns vor, unter seiner Leitung an seinem Lehrbuch zu arbeiten und
in dessen Rahmen die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe heraus-
zugeben. Er behielt sich anfangs vor, die Köpfe der Hauptkapitel
zu verfassen, überließ aber später auch diese Tätigkeit uns. Wir gingen
natürlich auf diese Vorschläge ein und widmeten mehrere Jahre unsere
ganze freie Zeit der Lösung dieser Aufgabe. Gustav Schultz war im
Wintersemester 1877/78 bei Fittig in Straßburg Unterrichtsassistent
für organische Chemie geworden, hatte sich verheiratet und bald darauf
dort habilitiert.

Ich erhielt seine Stelle als Privatassistent Kekulés und August
Bernthsen, Unterrichtsassistent in einem der analytischen Säle, über-

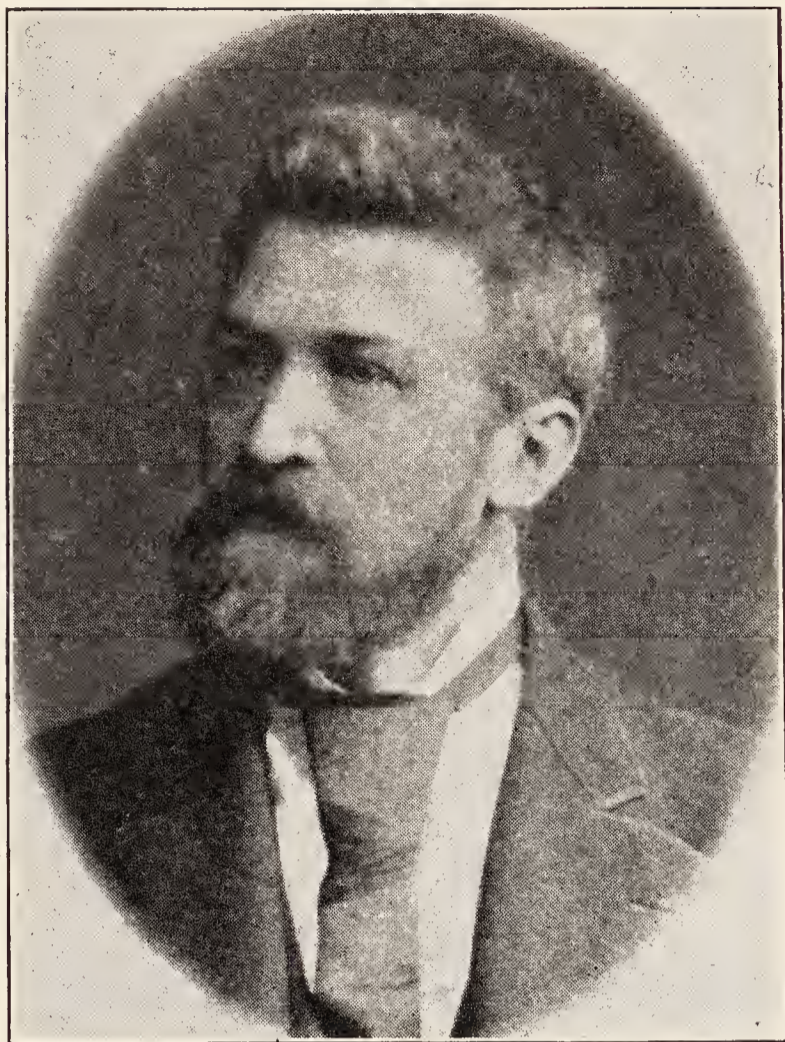


Abb. 90. Gustav Schultz.

nahm die Vorlesungsassistentur; er hatte mit einer vortrefflichen Experimentaluntersuchung in Bonn promoviert und habilitierte sich, von Kekulé beraten, 1879 in Heidelberg¹⁾, da in Bonn bereits drei Privatdozenten der Chemie, Claisen, Klinger und ich wirkten.

Die 2. Lieferung des III. Bandes erschien 1880, sie enthielt den Anfang des großen Abschnittes „*Derivate der mit dem Benzol homologen Kohlenwasserstoffe, entstanden durch Metamorphosen der Seitenketten*“:

„*Aromatische Substanzen durch Metamorphose nur einer Seitenkette*“, ein Kapitel, das sich als so umfänglich erwies, daß es in vier Lieferungen²⁾ im Gesamtumfang von über 800 Seiten noch nicht abgeschlossen war. Die einleitenden Betrachtungen § 1959—1962 verfaßte Kekulé. Die primären aromatischen Alkohole § 1963—1994, die aromatischen Aldehyde $C_n H_{2n-8}O$ § 1995—2014 sind von Kekulé und R. Anschütz, die einbasischen aromatischen Säuren $C_n H_{2n-8}O_2$ § 2015—2201 von Kekulé und G. Schultz, die mit der Benzoësäure homologen Säuren § 2202—2306 von R. Anschütz bearbeitet worden. Zu den darauf folgenden Oxyverbindungen der primären aromatischen Alkohole, Aldehyde und einbasischen Säuren schrieb Kekulé die Einleitung: § 2307. Die primären aromatischen Oxyalkohole § 2308—2323 und die aromatischen Oxyaldehyde § 2324—2383 verfaßte R. Anschütz. Da die Arbeit zu viel Zeit erforderte, zog Kekulé auf Vorschlag von R. Anschütz den Aachener Professor Dr. Wilhelm La Coste zur Mitarbeit heran, von dem der Anfang des Kapitels einbasische, mehratomige aromatische Säuren (Oxysäuren), § 2384—2387, herrührt; die Fortsetzung Monoxybenzoësäuren lieferten La Coste und G. Schultz, § 2388—2457. Mitten im Satz bricht das Buch ab. Denn La Coste erlag nach kurzer, schwerer Krankheit dem Flecktypus³⁾. Gustav Schultz war 1882 Vorstand des Versuchslaboratoriums der Aktiengesellschaft für Anilinfabriken in Berlin geworden, er hatte seine Mit-

1) Vgl. Fünfzig Jahre Tätigkeit in chemischer Wissenschaft und Industrie von August Bernthsen, Heidelberg. Verlagsanstalt, 1925. Die Heidelberger chemischen Laboratorien in den letzten hundert Jahren von August Bernthsen: Z. angew. Ch. 42, 382 (1929).

2) III. Bd., 2. Liefg., 1880.

III. Bd., 3. „ 1881.

III. Bd., 4. „ 1882.

IV. Bd., 1. „ 1887.

3) Nachruf B. 19, III, 903 (1886).

arbeit an Kekulé's Lehrbuch eingestellt und bereits 1882 sein Buch: *Chemie des Steinkohlenteers mit besonderer Berücksichtigung der künstlichen organischen Farbstoffe* herausgegeben, in dem er die höheren aromatischen Kohlenwasserstoffe und ihre technisch wichtigsten Derivate abgehandelt hat.

Mir war es längst klar geworden, daß die ganze Art und Weise, wie Kekulé in den früheren Lieferungen jeden Abkömmling jeder organischen Verbindung beschrieben hatte, nicht mehr durchgeführt werden könne, selbst wenn ich meine ganze freie Arbeitszeit dem Lehrbuch gewidmet hätte. Ich schlug daher Kekulé vor, den Charakter des Buches so zu ändern, daß nur der Hauptvertreter der einzelnen Substanzgruppen eingehend behandelt würde, dagegen die Homologen in tabellarischer Form mit Angabe von Formeln und den physikalischen Konstanten zusammengestellt, die Literatur in Anmerkungen daruntergesetzt und auf die Einzelbeschreibung verzichtet werden möge. Kekulé lehnte diesen Vorschlag ungewöhnlich schroff ab. Dazu kam der Tod von La Coste, und ich stellte die Arbeit am Lehrbuch ebenfalls ein.

Diesen von Kekulé von der Hand gewiesenen Vorschlag setzte ich 1890 in Berlin Victor Meyer in Gegenwart von Carl Liebermann auf der Fahrt von Wannsee nach Berlin auseinander, die mich fragten, warum ich Kekulé's Lehrbuch nicht weiter geführt hätte. Victor Meyer leuchtete mein Plan ein und er hat ihn in seinem Lehrbuch der organischen Chemie, dessen erster Teil 1893 herauskam, an vielen Stellen befolgt.

Wallach's analytische Hilfstabellen.

Erwähnen will ich noch, daß 1879 die erste Auflage von Otto Wallach's „*Hilfstabellen für den chemischen analytischen Unterricht*“, unter Mitwirkung von Aug. Kekulé, A. Bernthsen, H. Klinger und C. Wachendorff erschien. Wallach, der in jener Zeit als außerordentlicher Professor den analytischen Unterricht am Bonner chemischen Institut leitete, sah, wie er mir schrieb, in „Wills Tabellen“ — die allgemein an den deutschen Universitäten verbreitet waren — „ein Rezeptbuch, das den Anfänger im Unklaren ließ, *warum* er eine bestimmte Trennungsmethode befolge. Der Unterricht wurde daher darauf gestellt, dem abzuhelpen. Damit hörte die Bequemlichkeit auf, die Leute auf das Buch zu verweisen und der Unterricht mußte entsprechend umgestaltet werden. Kekulé war von der Nützlichkeit des Vorgehens leicht

zu überzeugen und wenn er auch selbst die analytischen Räume damals kaum mehr betreten hat, war er zur Erteilung von Rat immer bereit. So hat er auch zugestimmt, daß auf dem Titel seiner Mitwirkung gedacht ist.“

Durch Kekulé angeregt, läßt Siegfried Stein Gewichte und Maßstäbe aus Bergkrystall herstellen, auch versucht er, das Ammoniak synthetisch zu gewinnen.

Ehe ich Kekulé's im Anfang der 80er Jahre ausgeführte kritische Experimentaluntersuchungen bespreche, weise ich auf einige Versuche hin, die auf seine Anregung hin von Siegfried Stein, einem in Bonn im Ruhestand lebenden früheren Hochofen-Techniker, unternommen worden sind. Um sich in Chemie gründlicher auszubilden, hörte Stein voll Wißbegierde bei Kekulé und arbeitete im Bonner Institut an verschiedenen Problemen, vor allem an der Entphosphorung des Eisens. „In einer seiner Vorlesungen“ — erzählt Stein¹⁾ — „wies Herr Geheimrat Prof. Dr. Kekulé darauf hin, daß alle amorphen Körper, seien sie dargestellt durch Gießen, Walzen, Pressen, Hämmern oder Prägen, in sich das Bestreben besitzen, in einen krystallinen resp. krystallisirten Zustand überzugehen. Alle Moleküle eines derart dargestellten Körpers befinden sich in einer mehr oder weniger gezwungenen Lage und sind bestrebt, in die Gleichgewichtslage zu gelangen. Treten Umstände ein, die dieses Bestreben begünstigen, so bewegen sich die Moleküle in diesen Richtungen und die Folge dieser Bewegungen ist eine unregelmäßige Veränderung der äußeren Form des gegebenen amorphen Körpers. In einem regelrecht krystallisierten Körper dagegen befinden sich alle Moleküle in der ihnen eigenthümlichen Gleichgewichtslage gruppiert. Eine Spannung der Moleküle findet nicht statt, folglich liegt auch kein Bestreben vor, die Lage zu ändern. Die äußere Form eines krystallisirten Körpers ändert sich daher bei äußeren Einflüssen nie ungleichmäßig, sondern immer gleichmäßig; gleichviel, ob die Ursache der Bewegung durch Temperaturschwankungen oder durch Stöße hervorgerufen wird.

„Herr Prof. Kekulé hob noch in seiner damaligen Vorlesung hervor, daß Normal-Gewichte und Normal-Maße, aus Metall angefertigt, nicht richtig bleiben könnten aus oben citirten Gründen, wohl aber solche normal richtig blieben, die aus einem Krystall, z. B. Bergkrystall, hergestellt würden.“

¹⁾ N. G. N. H. 1874, S. 270; Sitzg. v. 14. Dezember.

Dieser Gedanke veranlaßte Stein, bei dem Achatwaren-Fabrikanten Hermann Stern in Oberstein an der Nahe Normal-Gewichte und Normalmaßstäbe aus reinem Bergkrystall anfertigen zu lassen. Mit einem Geschenk des ersten Gewichtssatzes aus Bergkrystall machte Stein seinem verehrten Lehrer Kekulé eine besondere Freude; der Gewichtssatz befindet sich in der Präparatensammlung des Bonner chemischen Instituts.

Bemerkenswert ist es, daß in jener Zeit Siegfried Stein versuchte, aus Stickstoff und Wasserstoff Ammoniak zu synthetisieren. Er fand, daß Palladium bei gesteigerter Temperatur die Vereinigung von Wasserstoff mit Stickstoff zu Ammoniak vermittelt. Auch zu diesem Versuch wird Stein wohl durch die Vorlesung Kekulés angeregt worden sein.

Kekulés Experimentalarbeiten in den Jahren 1879—1885.

Aug. Kekulé und Hugo Schrötter „Umarbeitung von Propylbromid in Isopropylbromid¹⁾“.

Diese Abhandlung habe ich im Zusammenhang mit Kekulé und seiner Schüler Arbeiten über Campher, Terpentinöl, Cymol, Thymol und Carvacrol bereits eingehend erörtert, vgl. S. 454.

Aug. Kekulé „Synthese der Citronensäure“. Vorläufige Mitteilung²⁾.

Kekulés Gedankengang war folgender: „Die an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome in organischen Säuren, resp. deren Aethern, sind allen Erfahrungen nach um so leichter durch Natrium vertretbar, je mehr Carboxyl- oder Carbonylgruppen sich in ihrer Nähe befinden. Es liegt also eine gewisse Wahrscheinlichkeit dafür vor, daß an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome von Oxysäuren durch Natrium ersetzbar werden, wenn vorher an die Stelle von Wasserstoff der alkoholischen Hydroxylgruppen ein Säureradical, etwa Acetyl, gebracht wird. Zeigen die Natriumderivate solcher acetylrter Oxysäuren dann das Verhalten des Natriumacetessigäthers, resp. des Natriummalonsäureäthers, so muß sich aus Glykolsäure Aepfelsäure, aus Aepfelsäure Citronensäure darstellen lassen, u. s. w.; und man muß durch geeignete Variation der Materialien zahlreiche, den Fruchtsäuren ähnliche organische Säuren darstellen können.“

¹⁾ B. 12, 2279 (1879); Band II, 578.

²⁾ B. 13, 1686 (1880); Band II, 580.

Zur experimentellen Prüfung dieses Gedankens behandelten wir — ich hatte Kekulé als Assistent zu unterstützen — den Diäthyläther der Acetyläpfelsäure in ätherischer Lösung mit Natrium und ließen auf das Produkt Bromessigsäureäther einwirken. Bei der Verarbeitung der mit alkoholischem Kali verseiften Reaktionsprodukte glaubte Kekulé eine unreine Säure erhalten zu haben, die die Kalksalzreaktionen der Zitronensäure zeigte. Die Ausbeute war sehr klein und die erwartete Reaktion nicht oder nur im geringsten Maße eingetreten, so daß Kekulé das Thema nicht weiter verfolgte.

„Darstellung der Maleinsäureester und ihre Umlagerung mit Jod in Fumarsäureester“ von Richard Anschütz.

Dagegen arbeitete ich damals mit der Fumarsäure und der Maleinsäure, einem Gebiet, auf dem Kekulé's Versuche in Gent grundlegend gewesen waren und das van't Hoff's raumchemische Betrachtungen mit der Isomerie der Traubensäure und Mesoweinsäure in Beziehung gebracht hatten. Mehrfach erörterte ich mit Kekulé das Isomerieproblem der Fumar- und Maleinsäure, auf das ich schon in Tübingen bei Fittig aufmerksam geworden war. Es war mir aufgefallen, daß man zwar von beiden Säuren verschiedene Salze desselben Metalls, aber nur von der Fumarsäure Ester kannte. Kekulé hatte die sogenannte Lückenformel für die Maleinsäure aufgegeben, war aber geneigt, in der Fumarsäure eine polymere Maleinsäure zu sehen. Als ich ihm sagte, ich beabsichtige, die Aethylester der beiden Säuren aus den Silbersalzen mit Jodäthyl darzustellen, meinte er, die Maleinsäureester würden sich noch leichter polymerisieren als die freie Säure. „Aber, versuchen Sie's doch.“

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung der beiden Säuren diente die Aepfelsäure, die Marquarts Fabrik chemischer Präparate sehr rein, aber sehr teuer lieferte; sie wurde aus Vogelbeeren gewonnen. Kekulé hatte in einem Kellerraum des Instituts einige mit Dampf heizbare Apparate für Großbetrieb aufgestellt. Dort wurde auch das destillierte Wasser für das Institut bereitet. Neben dem Destillationsapparat stand eine große Retorte aus Kupfer und eine große Abdampfschale. Diese seit ihrer Beschaffung noch nicht benutzten Apparate wollte Kekulé zur Darstellung größerer Mengen Aepfelsäure durch mich verwenden lassen. Er bestellte 18 Zentner halbreife Vogelbeeren, die leicht zu bekommen waren, da eine Reihe von Landstraßen in der Nähe von Bonn mit Ebereschentalen bepflanzt sind. Vorher hatte er einen länglichen Holztrog

anfertigen lassen, in dem die Vogelbeeren mit einem Mühlstein vor dem Auspressen zerdrückt werden sollten. Ein durch den Mühlstein geschobenes kräftiges Holz gestattete mir und dem Maschinisten des Instituts *Thelen*, die Vogelbeeren durch Hin- und Herrollen zu zerdrücken; eine anstrengende Tätigkeit. „Durch diese Darstellung der Aepfelsäure wird dem Institut so viel Geld gespart“, — sagte mir *Kekulé*, — „daß wir dafür eine schöne Horizontalpresse kaufen können.“ Diese besorgten wir zusammen in Köln, und dann ging der Fabrikbetrieb los. Die zerdrückten Vogelbeeren kamen in Preßsäcke und lieferten in der neuen Presse den äpfelsauren Saft, der mit Kalk neutralisiert, das rohe äpfelsaure Calcium gab. Aus der Lösung des neutralen Calciumsalzes in verdünnter Salpetersäure krystallisierte das mehr oder weniger braun gefärbte saure Calciummalat aus, das man mit Tierkohle reinigte. Zur Gewinnung der freien Aepfelsäure setzt man die verdünnte Lösung des sauren Calciummalates mit der berechneten Menge Oxalsäure um und verdampft das Filtrat von Calciumoxalat zur Krystallisation. Von diesem Großbetrieb, der mir reichliche Mengen von Aepfelsäure lieferte, war *Kekulé* hoch befriedigt.

Aus der Aepfelsäure stellte ich mir Fumar- und Maleinsäure und aus deren Silbersalzen mit Jodäthyl die beiden Aethylester dar. In der Tat erhielt ich identische Ester, auch der als maleinsaures Silber erhaltene gab beim Verseifen mit Kalilauge fumarsaures Kalium¹⁾.

Als ich diese Versuche unter Verwendung von Jodmethyl ausführte, beobachtete ich, daß der aus maleinsaurem Silber dargestellte Dimethylester bei der Destillation nicht völlig in den festen Fumarsäuredimethylester überging. Ich fand dann, daß kleine Mengen Jod, wie sie beim Arbeiten mit Jodalkylen leicht frei werden, bei der Destillation die Maleinsäureester in die entsprechenden Fumarsäureester umwandeln²⁾.

„*Ueber Tanatars Dioxyfumarsäure und Trioxymaleinsäure*“
von *Aug. Kekulé* und *R. Anschütz*.

In demselben Heft der Berliner Berichte, in dem meine Abhandlung „*Ueber Fumar- und Maleinsäureäther II*“ erschien, stand neun Seiten später eine Abhandlung von *S. Tanatar*: „*Ueber Bioxyfumarsäure*“³⁾, ein Produkt der Oxydation der Fumarsäure mit Kaliumpermanganat. Da ich über reichliche Mengen Fumarsäure verfügte, beschickte ich so-

¹⁾ B. 11, 1644 (1878).

²⁾ B. 12, 2280 (1879).

³⁾ B. 12, 2293 (1879).



Abb. 91. Richard Anschütz.

fort zwei große Kolben mit Fumarsäure und Kaliumpermanganat. Als Kekulé das sah, fragte er mich — ich war sein Privatassistent und seit Nov. 1878 habilitiert — „was machen Sie denn da?“ Er hatte Tanatars Abhandlung noch nicht gelesen und als ich ihm den Inhalt mitteilte, meinte er: „Ich kann Ihnen sagen, was bei der Oxydation der Fumarsäure entsteht, es ist Glyoxylsäure, übrigens spiele ich mit.“ Allein diese Ansicht war mit Tanatars Beschreibung der Bioxyfumarsäure unvereinbar. Als ich Kekulé einige Tage später eine schöne Krystallisation der nach Tanatar bereiteten

Dioxyfumarsäure zeigte, sah er die Krystalle lange und sorgfältig von allen Seiten an, ohne sich zu äußern. Am anderen Tag kam er zu mir mit den Worten: „Herr Doktor, mir hat's geträumt, was Tanatars Bioxyfumarsäure ist, sie ist *Traubensäure*.“

Ehe wir dieses Ergebnis veröffentlichten¹⁾, waren zwei weitere Abhandlungen von Tanatar erschienen, die eine handelte „*Ueber die Reindarstellung der Bioxyfumarsäure*“²⁾ aus dem Nickelsalz, die andere über „*Trioxymaleinsäure*“³⁾, das Oxydationsprodukt der Maleinsäure mit Kaliumpermanganat.

Kekulé war zwar für die von van't Hoff-Le Bel'schen auf der Theorie des asymmetrischen Kohlenstoffatoms beruhenden Formeln für die vier Weinsäuren eingenommen, allein den stereochemischen Formeln für Fumarsäure und Maleinsäure stand er noch zweifelnd gegenüber. Die Umwandlung der Fumarsäure in die aus *d*- und *l*-Weinsäure zusammengesetzte Traubensäure bestärkte ihn in der Vermutung, die Fumarsäure sei eine polymere Maleinsäure. An dieser Auffassung ließ er sich auch durch die Tatsache nicht irre machen, daß die Fumarsäureester niedriger sieden als die von mir entdeckten isomeren Maleinsäureester.

¹⁾ B. 13, 1150 (1880).²⁾ B. 13, 159 (1880).³⁾ B. 13, 1383 (1880).

Eine Wiederholung der Oxydation von Maleinsäure mit Kaliumpermanganat zeigte uns, daß T a n a t a r s Trioxymaleinsäure nichts anderes als inaktive Weinsäure war ¹⁾).

Angesichts dieser Tatsachen hielt es Kekulé für möglich, „es könne vielleicht die Ursache der Isomerie der Fumarsäure und der Maleinsäure derselben Art sein, wie die der Traubensäure und der inactiven Weinsäure. Dann sollten außer der inaktiven noch zwei aktive Modificationen der Maleinsäure existieren, die durch Spaltung der Fumarsäure müßten erhalten werden können.“

Nachdem ich die P a s t e u r 'schen Methoden zur Spaltung der Traubensäure durch eigene Versuche genau kennen gelernt und auch die Traubensäure aus Fumarsäure in Rechts- und Linksweinsäure zerlegt hatte ²⁾), versuchte ich, ohne Erfolg, die Fumarsäure in optisch aktive Maleinsäuren zu zerlegen, und Kekulé verließ daher dieses Arbeitsgebiet.

Tatsächlich haben die stereochemischen Formeln für die Fumarsäure und die Maleinsäure durch die Oxydation zu Traubensäure und inaktiver Weinsäure erst die ihnen bis dahin fehlende experimentelle Grundlage erhalten.

Kekulé's Erholungsreise März 1882.

Nach dem Wintersemester 1881/82 litt Kekulé wieder schwer unter den nervösen Zuständen, die er früher seinem Freunde E r l e n m e y e r geschildert hatte. Sein Hausarzt bestand auf einer Erholungsreise, auch wenn sie sich auf die nächste Umgebung beschränke. Mitte März kam Kekulé abends auf mein Zimmer und sagte mir: „Herr Doktor, ich muß eine Erholungsreise unternehmen und Sie sollen mich begleiten; wir wollen uns die Schlachtfelder von Metz und Saarbrücken ansehen.“ Ich war natürlich mit Freuden bereit. Die Fahrt ist mir unvergeßlich.

Am 19. fuhren wir über Koblenz nach Trier bei so warmem sonnigem Wetter, daß wir im Freien auf der Höhe Kaffee tranken, wo uns der Bonner Privatdozent der Geschichte L a m p r e c h t begrüßte. Am 20. ging es nach Luxemburg. Unterwegs unterbrachen wir die Fahrt, um die merkwürdige Igeler Säule, das schönste Denkmal der Römer jenseits der Alpen, zu betrachten. Am 21. kamen wir in Metz an, bestiegen den Turm

¹⁾ B. 14, 713 (1881).

²⁾ A. 226, 191 (1884).

der Kathedrale. Am 22. marschierten wir bei rauhem Wetter, manchmal im Schneegestöber, über das Schlachtfeld von Gravelotte, am 23., bei besserem Wetter, über das von Mars la Tour mit dem sehenswerten französischen Denkmal von Bogino. Am 24. waren wir in Saarbrücken und an den Höhen von Spicheren. Den Rückweg schlugen wir durchs Nahe-tal ein. In Oberstein suchten wir Herrn Hermann Stern auf, bei dem Siegfried Stein die Maßstäbe und Gewichte aus Bergkrystall hatte anfertigen lassen. Unter Sterns Führung besichtigten wir seine Achatschleiferei und Steinschleiferei. Eine ausgezeichnet schöne Kamee kaufte ich dort. Am 26. trat so schlechtes, kaltes Regenwetter ein, auch hatte sich Kekulé etwas erkältet, daß wir nach Bonn zurückfuhren.

Kaum auf der Eisenbahn, besserte sich Kekulé's Stimmung. Er fing an zu erzählen, studierte im Baedeker die Stadtpläne, so daß wir ohne Hast die ihn interessierenden Sehenswürdigkeiten in den Städten Trier, Luxemburg und Metz aufsuchen konnten. Dabei liebte er es, den Tag in einer guten Kneipe mit einem Glas Münchener zu beschließen. So kurz die Reise war, bekam sie doch Kekulé sehr gut.

Die nächsten Experimentalarbeiten waren wiederum Untersuchungen kritischer Natur. Seine 1869—1872 ausgeführten Versuche, seine Benzolformel durch den Aufbau des Benzols aus Acetaldehyd zu beweisen, hatte er, ohne das Ziel erreichen zu können, aufgeben müssen. Allein, er verfolgte wachsam alle Arbeiten seiner Fachgenossen, die sich mit der Konstitution des Benzols beschäftigten und unternahm die Wiederholung von Versuchen, deren Ergebnisse seiner Theorie der aromatischen Substanzen widersprachen. Es gelang ihm dabei, die Konstitution zweier für die Kenntnis des Benzols wichtiger Abbauprodukte aufzuklären. Unterstützt von seinem Privatassistenten Dr. Hugo Schröter zeigte Kekulé 1883, daß die von Gruber entdeckte *Carboxytartronsäure*, ein Abkömmling der Weinsäure, nämlich *Dioxyweinsäure* ist und im Verein mit seinem Privatassistenten Dr. Otto Streckler 1884, daß in der von Carius aufgefundenen *Trichlorphenomalsäure* die β -*Trichloracetylacrylsäure* vorliegt.

Beide Untersuchungen werden eingehend im Zusammenhang mit Kekulé's anderen Versuchen zur experimentellen Lösung des Benzolproblems von mir erörtert werden. Die Aufklärung der Konstitution der Carboxytartronsäure hatte Kekulé benutzt, um nicht nur über die Kon-

stitution des Benzols sich auszusprechen, sondern auch eine chemiegeschichtlich ungemein wichtige Darlegung anzureihen, betitelt „*Zur Geschichte der Valenztheorie*“. In dieser Schrift wies er sowohl die Ansprüche Kolbes auf die Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs als auch die Franklands auf die Aufstellung der Valenztheorie zurück. Auf den Rat Volhards, der an Stelle von Erlenmeyer die Geschäftsführung von Liebigs Annalen übernommen hatte, zog Kekulé den polemischen Teil seiner Abhandlung zurück. Diese auch seither noch nicht veröffentlichten Ausführungen fanden sich in Kekulés Nachlaß und sind von mir an geeigneter Stelle wortgetreu in den folgenden Abschnitt eingeflochten worden.

Kekulé's Arbeiten zur experimentellen Lösung des Benzolproblems.

Einleitung und Uebersicht.

Im Vordergrund seiner Theorie der aromatischen Substanzen stand für Kekulé von Anfang an die Frage: Wie ist der Benzolkern konstituiert? Aus den vielen möglichen Formeln wählt er den aus 6 Kohlenstoffatomen bestehenden Ring, in dem sich die Kohlenstoffatome in abwechselnd doppelter und einfacher Bindung befinden. In den nächsten Jahren, die der Aufstellung der Benzoltheorie folgten, beschäftigten sich eine Reihe von Forschern mit dem Benzolkernproblem, unter ihnen Hermann Wichelhaus und Albert Ladenburg, die zur Zeit der Entstehung der Theorie der aromatischen Substanzen in Gent im Laboratorium des Meisters weilten. Beide Chemiker zogen der Kekulé'schen andere Benzolformeln vor. Ferner befaßten sich Adolph Claus u. a. mit der Bindungsweise der sechs Kohlenstoffatome des Benzols.

Kekulé beschloß, den Streit um die Konstitution des Benzols womöglich durch das Experiment zu entscheiden. Im Hinblick auf die Bildung des Mesitylens aus Aceton unternahm Kekulé den Versuch, das Benzol aus dem Acetaldehyd schrittweise kernsynthetisch aufzubauen. Diese Arbeit nahm Kekulé vom Jahre 1869 an, als eine der ersten im neuen Bonner Institut ausgeführten, selbst in die Hand. Ueber die gewonnenen Ergebnisse veröffentlichte Kekulé vorläufige Mitteilungen in den Bonner Sitzungsberichten der Niederrheinischen Gesellschaft und in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft, um dann 1872 das gesamte experimentelle Beweismaterial in einer ausführlichen Abhandlung in Liebigs Annalen niederzulegen.

Doch galt es zunächst eine sichere Grundlage zu schaffen. Denn der Acetaldehyd polymerisiert sich leicht auch in Berührung mit kondensierend wirkenden Reagentien. Ueber die polymeren Modifikationen des Acetaldehyds lagen in der Fachliteratur zahlreiche einander widersprechende Angaben vor. So entstanden 1869—1872 die Abhandlungen

über das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modifikationen des Aldehyds, Arbeiten, bei denen Kekulé an seinem damaligen Vorlesungs-Assistenten Theodor Zincke einen verständnisvollen und geschickten Mitarbeiter hatte. Im Anschluß daran bespreche ich eine Mitteilung Kekulés über den sogenannten Vorlauf bei der Spiritusfabrikation.

Von jener Zeit an verlor Kekulé den einfachsten Aldehyd, den er in seiner Vorlesung über organische Chemie besonders eingehend zu behandeln pflegte, nicht mehr aus den Augen. Seine letzte, 1892 erschienene Experimental-Untersuchung handelt von dem Formaldehyd. Ich habe sie den Arbeiten über die Polymerisationsprodukte des Acetaldehydes angeschlossen.

Den zweiten Abschnitt bilden die Versuche, den Aldehyd zu kondensieren. Die erste vorläufige Mitteilung ist schon etwas früher als die über das Chloraceten erschienen, sie beschreibt die Synthese des Crotonaldehydes. Kekulé glaubte damit den ersten Schritt zur Kernsynthese des Benzols getan zu haben. Daran reißen sich Beiträge zur Kenntnis der festen Crotonsäure und die Umwandlung des Aldehydes in Butylen-glykol. Die Ergebnisse dieser Arbeiten faßt Kekulé in einer auch in theoretischer Hinsicht bedeutenden Annalen-Abhandlung „*Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds*“ zusammen. Die mit seinem Vorlesungs-Assistenten Albert Rinne ausgeführten Untersuchungen über die Konstitution der Allylverbindungen bilden den Schluß.

Kekulé hatte die Versuche, den Crotonaldehyd mit dem Acetaldehyd zu einem Aldehyd mit einer Kette von 6 Kohlenstoffatomen zu kondensieren, die zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatompaaire enthalten müßte, um daraus unter Abspaltung von Wasser Benzol zu erhalten, später nicht wieder aufgenommen. Dazu mag wesentlich eine 1873/74 unter Kekulés Augen von Ludwig Claisen selbständig ausgeführte Experimental-Untersuchung beigetragen haben, in der Claisen bewies, daß Mesityloxyd und Phoron keine Zwischenprodukte bei der Bildung von Mesitylen aus Aceton sind.

Mehrere Jahre schien Kekulé das Benzolproblem aus den Augen verloren zu haben, bis 1879 Gruber aus Protocatechusäure eine Säure erhielt, die er und mit ihm 1880 Barth, der dieselbe Säure aus Brenzcatechin darstellte, als Carboxytartronsäure auffaßten. Die beiden Chemiker glaubten in der Bildung dieser Säure aus einem Benzolderivat einen Beweis für die Ladenburg'sche Prismenformel des Benzolkerns gefunden zu haben.

Den dritten und letzten Abschnitt von Kekulé's Arbeiten über das Benzolproblem eröffnet die ausgezeichnete kritische Untersuchung, in der er nachweist, daß die vermeintliche Carboxytartronsäure tatsächlich Dioxyweinsäure ist. Die Arbeit über diese Säure, bei der ihm sein damaliger Privatassistent H u g o S c h r ö t t e r, dessen Name uns als der eines Schülers Kekulé's früher schon begegnete, „wertvolle Hilfe“ leistete, erschien im Jahre 1883.

Verfolgt man die kritische chemische Literatur jener Zeit, so findet man sie erfüllt von den abfälligsten Besprechungen H e r m a n n K o l b e s, der in dem von ihm redigierten Journal für praktische Chemie sowohl die moderne Strukturchemie als die noch modernere Stereochemie als wertlose Spielereien verdammt. Vor allem aber waren es Kekulé und die aus seinem Kreis hervorgehenden Arbeiten, die K o l b e sich in seinem Gewissen verpflichtet fühlte zu zersausen. Das war an sich sein gutes Recht, mochten sich die angegriffenen Kollegen verteidigen. Wie ich in einem früheren Abschnitt zu berichten hatte, blieben K o l b e die angegriffenen Gelehrten C h a r l e s G e r h a r d t (S. 43), A l e x a n d e r W i l l i a m s o n (S. 43), A d o l p h e W u r t z, H e i n r i c h D e b u s (S. 180) die Antwort nicht schuldig. Kekulé schwieg zu den Angriffen, die manchmal in Anschuldigungen ausarteten; er wollte den literarischen Streit mit K o l b e wenn irgend möglich vermeiden. Nur einmal hatte früher 1863 Kekulé auf zwei Irrtümer in einer Abhandlung K o l b e s „Ueber die chemische Constitution der Mellithsäure, des Paramids usw.“ hingewiesen. Als dann nach dem Erscheinen von Kekulé's Rektoratsrede 1878 im Journal für praktische Chemie ein „vertrauliches Schreiben von Dr. R. an Professor Kolbe“ erschien — von Kolbe selbst verfaßt —, hatte Kekulé mit einer „Offenen Antwort“ gedient, da der Angriff scheinbar nicht von K o l b e selbst ausging. So heftig K o l b e die Strukturchemie bestritt, so glaubte er doch allmählich behaupten zu können, daß er, K o l b e, die Vierwertigkeit des Kohlenstoffes zuerst erkannt habe. Die *Valenztheorie* aber schrieb sich E d w a r d F r a n k l a n d zu. Da gab die experimentelle Aufklärung der Konstitution der sogenannten Carboxytartronsäure Kekulé Gelegenheit, nicht nur seine Benzolformel zu verteidigen, sondern sich auch über die Geschichte der Valenztheorie auszusprechen. Sein Darmstädter Landsmann und Freund J a c o b V o l h a r d, damals geschäftsführender Schriftleiter von Liebig's Annalen, gab Kekulé zu bedenken, daß er durch diese historischen Betrachtungen sicher von neuem den Streit mit K o l b e entfachte; er möge

nicht „des eigenen Verdienstes Kunder“ werden „und es getrost der Mit- und Nachwelt überlassen, seine und anderer Leistungen gegeneinander abzuwägen“. Kekulé fügte sich und ließ unter der Aufschrift „C a s - s i e r t e C a p i t e l aus der Abhandlung: *Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols*“ den historisch-polemischen Schluß seiner Abhandlung in seinem Arbeitstisch liegen, wo ich das Manuskript nach seinem Tode fand. Ich halte es für richtig, diese Ausführungen Kekulés in ihrem vollen Umfang wortgetreu im Anschluß an die Besprechung der Carboxytartronsäure zu bringen. Denn sie sind das Ergebnis eingehender historischer Forschungen und stammen von dem Gelehrten, der bereits im Anfang seiner Dozentenlaufbahn in dem mit Recht bewunderten Kapitel der ersten, 1859 erschienenen Lieferung seines berühmten Lehrbuches der organischen Chemie „*Historische Entwicklung der Ansichten über die Constitution der organischen Verbindungen*“ (S. 59—95) gezeigt hatte, wie tief er in die Geschichte seiner Wissenschaft eingedrungen war.

Den Schluß dieser Arbeiten bildet die im Frühjahr 1884 von Kekulé mit seinem Privatassistenten Otto Streck er ausgeführte, klassische kritische Experimental-Untersuchung „*Ueber die Trichlorphenomal-säure*“ — ein von Carius entdecktes Abbauprodukt des Benzols — „*und die Constitution des Benzols.*“

Ich gehe nunmehr auf diese Arbeiten der Reihe nach ein:

„*Ueber das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modifikationen des Aldehyds*“; von Aug. Kekulé und Th. Zincke.¹⁾

In den Vordergrund wird die Frage gestellt: „Sind in allen organischen Verbindungen, selbst in den an Wasserstoff verhältnißmäßig armen, alle Kohlenstoffatome als gesättigt anzusehen, oder giebt es auch Körper, in welchen freie Verwandtschaften, also sogenannte Lücken angenommen werden müssen?“

Die sogenannte Luckentheorie haben, wie früher bereits erörtert, Kekulé und Swarts zur Erklärung der Isomerie der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure in die Wissenschaft eingeführt. In-

¹⁾ A. 162, 125—150 (1872); Band II, 686. Vorläufige Mitteilungen: vgl. N. G. zwischen war Kekulé von der Luckentheorie wieder etwas abgerückt. Denn jetzt heißt es:

¹⁾ A. 162, 125—150 (1872); Band II, 686. Vorläufige Mitteilungen: vgl. N. G. N. H. 1870; 20, 103; B. 3, 129, 468 (1870); Band II, 622.

„Noch vor wenig Jahren haben viele Chemiker der letzteren dieser beiden Ansichten den Vorzug gegeben; in der neueren Zeit wird ziemlich allgemein die erstere für die wahrscheinlichere gehalten. Die Zusammensetzung und die Eigenschaften fast aller organischen Verbindungen, in welchen man früher freie Kohlenstoffaffinitäten oder Lücken annahm, glaubt man jetzt besser durch die Annahme dichter Kohlenstoffbindung deuten zu können. Während man früher die leichte Additionsfähigkeit vieler Verbindungen auf das Vorhandensein von Lücken zurückführte, hält man es jetzt für wahrscheinlicher, daß bei derartigen Additionen die dichtere Kohlenstoffbindung sich theilweise löse. Man stellt jetzt nahezu alle solche Körper durch Formeln dar, welche wie die des Aethylens $H_2C = CH_2$ oder Acetylens $HC \equiv CH$ doppelt oder dreifach gebundene Kohlenstoffatome enthalten.

„Nun sind aber einzelne Substanzen beschrieben worden, deren Existenz nur erklärt werden kann, wenn man ungesättigte Kohlenstoffaffinitäten in ihnen annimmt. Unter diesen nimmt das Chloraceten eine der ersten Stellen ein.“

Wenn das Chloraceten mit dem Monochloräthylen (Vinylchlorid) $CH_2 = CHCl$ isomer ist, „so müssen in dem isomeren Chloraceten nothwendig zwei unbefriedigte Kohlenstoffverwandtschaften angenommen werden, und man kann es also durch eine der folgenden Formeln darstellen: $H_2\overset{|}{C} - \overset{|}{C}HCl$ oder $H_3C - \overset{||}{C}Cl$. Die erstere Formel und andere ihr ähnliche sind schon wiederholt für unwahrscheinlich erklärt worden. Je eine unbefriedigte Verwandtschaft an zwei benachbarten und sonst zusammenhängenden Kohlenstoffatomen, dieß ist, so sagt man, mit doppelter Bindung gleichbedeutend.“

„Uns scheint nun, obgleich wir die Möglichkeit der Existenz ungesättigter Kohlenstoffatome keineswegs in Abrede stellen wollen, als habe die Annahme derartiger freier Verwandtschaften in gewöhnlichen Fällen etwas wenig Wahrscheinliches; bei Molecülen mit nur zwei Kohlenstoffatomen will sie uns am Wenigsten einleuchten. Die Idee nicht befriedigter Verwandtschaften involvirt, wie wir meinen, Etwas wie nicht vorhandenes Gleichgewicht. Ein Molecül von der Constitution, welche man dem Chloraceten zuschreibt, scheint uns kaum existenzfähig; seine Kohlenstoffatome müssen dem Bestreben Folge leisten, in Bezug auf Bindung der einzelnen Atome eine vollständige Gleichgewichtslage anzunehmen. — Auf die Annahme eines zweiwerthigen Kohlenstoffatoms im Chlor-

aceten, wenn darunter etwas Anderes verstanden werden soll als Kohlenstoff mit zwei freien Affinitäten, wollen wir hier nicht näher eingehen.“

Die Auseinandersetzung schließt mit dem Satz, der zu der Beschreibung der Versuche hinüber leitet:

„Diese Betrachtungen veranlaßten uns zu einer erneuten Untersuchung des Chloracetens, die denn auch in der Tat unsere theoretischen Voraussetzungen bestätigt hat.“

„Mit dem Namen *Chloracet* hat Harnitz-Harnitzky¹⁾ ‚vorläufig‘ einen Körper bezeichnet, welchen er durch Einwirkung von Chlorkohlenoxyd auf Aldehyddampf erhalten hatte Das Chloracet verdichtet sich in den Vorlagen zu länglichen Blättern, die bei etwa 0° schmelzen und bei 45° ins Sieden kommen.“ Ch. Friedel²⁾, in dessen Laboratorium wohl Harnitz-Harnitzky das Chloracet entdeckte, Karl Kraut³⁾ und Th. Stacewicz⁴⁾ bestätigen die Angaben von Harnitz-Harnitzky. Dagegen beweisen Kekulé und Zincke, daß das Chloracet nicht existiert und daß das, was man für Chloracet hielt, nichts anderes ist als ein Gemenge von Aldehyd und Paraldehyd mit mehr oder weniger Chlorkohlenoxyd, das den Aldehyd unter starker Erhitzung teilweise in Paraldehyd umwandelt. Ebenso wie Chlorkohlenoxyd verhält sich Salzsäure zu Aldehyd.

Darüber, daß sich dieser Befund mit Harnitz-Harnitzkys auf die Formel C_2H_3Cl stimmenden Analysen nicht verträgt, schweigen Kekulé und Zincke und gehen auf die polymeren Modifikationen des Acetaldehyds über. Nach einer Zusammenstellung der über polymere Modifikationen des Aldehyds vorliegenden Angaben von Liebig⁵⁾, Hermann von Fehling⁶⁾, H. Weidenbusch⁷⁾, Ad. Wurtz⁸⁾, A. Bauer⁹⁾, Anton Geuther und R. Cartmell¹⁰⁾ und von Adolf Lieben¹¹⁾ sagen Kekulé und Zincke: „Polymere Umwandlung ist immer an die Gegenwart gewisser Substanzen geknüpft, die eine fermentartige Wirkung auszuüben scheinen.“ Kleine Mengen derselben Reagenzien: Salzsäure, Chlorkohlenoxyd,

1) A. **111**, 192 (1859).

2) C. r. **60**, 930 (1865); Ann. chim. phys. [4]**16**, 403 (1869).

3) A. **147**, 107 (1869).

4) Z. f. Ch. N. F. **5**, 321 (1869).

5) A. **14**, 141 (1835).

6) A. **27**, 319 (1838).

7) A. **66**, 152 (1848).

8) A. **108**, 84 (1858).

9) A. **117**, 141 (1861).

10) A. **112**, 16 (1859).

11) A. Suppl. **1**, 114 (1861).

schweflige Säure oder verdünnte Schwefelsäure, die bei gewöhnlicher Temperatur Aldehyd in Paraldehyd umwandeln, führen bei sofortiger Abkühlung zur Abscheidung feiner langer Nadeln von Metaldehyd, doch entsteht daneben stets eine mehr oder minder große Menge von Paraldehyd.

Damit waren alle Widersprüche in den Angaben über die polymeren Modifikationen des Aldehyds beseitigt.

Aus dem Verhalten des Metaldehyds zu Phosphor-superchlorid, das ihn in Aethylenchlorid umwandelt, und seinen leichten Uebergang in Aldehyd schließen Kekulé und Z i n c k e, daß in ihm „wahrscheinlich . . . mehrere Aldehydmolecüle (vielleicht zwei) durch Sauerstoffbindung zu einem complicirteren Molecül verbunden sind.

„Dem Paraldehyd kommt ohne Zweifel die Molecularformel $C_6 H_{12} O_3$ zu. Aus seinem Verhalten zu Phosphorsuperchlorid, zu Essigsäureanhydrid¹⁾, zu Salzsäure, zu Schwefelsäure und überhaupt zu all den fermentartigen Körpern, die ihn leicht in Aldehyd verwandeln, kann mit Sicherheit der Schluß gezogen werden, daß in ihm die Aldehydmolecüle durch Sauerstoffbindung ringförmig verkettet sind, wie dieses von verschiedenen Chemikern schon seit längerer Zeit angenommen wird.

„Die von L i e b e n²⁾ ausgesprochene Ansicht, der Paraldehyd sei wohl eine dem Acetal entsprechende Verbindung, also ein Acetyl-äthyläther des Aethylidenglycols, wird durch die Thatsachen widerlegt. Ein so constituirter Körper müßte mit Essigsäureanhydrid neben dem von G e u t h e r beobachteten Diacetat Essigsäureäthyläther, er müßte mit Phosphorsuperchlorid neben Aethylidenchlorid Aethylchlorid und Acetylchlorid geben.“

Veranlaßt durch die vorläufigen Mittheilungen von Kekulé und Z i n c k e in den Berichten der Deutschen Chemischen Gesellschaft über das sogenannte Chloraceten und die polymeren Modifikationen der Aldehyde erhielt Kekulé von dem damaligen Chemiker der Pommer'schen Provincial-Zuckersiederei in Stettin Julius Weinzierl einige Präparate, die er aus dem Vorlauf der Spiritus-Raffinerie herausgearbeitet hatte. Kekulé unternahm es, diese Präparate zu prüfen, und veröffentlichte die Ergebnisse seiner Untersuchung in einer Mittheilung:

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 1, 32 (1865); A. G e u t h e r.

²⁾ A. Suppl. 1, 114 (1861).

„*Weitere Erfahrungen über den sogenannten ‚Vorlauf‘ der Spiritus-fabrication*“¹⁾).

Kekulé stellte in dem Vorlauf neben dem von Weinzierl beobachteten Metaldehyd die Anwesenheit einer beträchtlichen Menge Paraldehyd fest und hält es für möglich, daß die von den Herren Kraemer und Pinner vor einiger Zeit bei Untersuchung des Vorlaufs für *Acetal* gehaltene Substanz nichts anderes als Paraldehyd war. Der Annahme von Kraemer und Pinner²⁾, daß der Acetaldehyd bei der Filtration des Rohspiritus durch die Kohlenfilter infolge der Oxydation entstehe, stellte er die Möglichkeit der Bildung des Aldehyds durch salpetrige Gärung gegenüber.

Allein Kraemer und Pinner³⁾ halten ihre Angabe, daß Acetal im Vorlauf vorkomme, aufrecht und zeigen, daß sich Acetaldehyd und Alkohol bei längerem Stehen (in einigen Monaten) bei gewöhnlicher Temperatur zu Acetal verbinden. Kekulé's Erklärung der Aldehydbildung bei der Gärung halten sie für ausgeschlossen, da der Gehalt der Kartoffeln an salpetersauren Salzen verschwindend klein sei. „Zudem beobachtet man stets eine bedeutende Erwärmung der Kohlencylinder beim Durchpassiren des Spiritus durch dieselben, es muß also chemische Action eintreten und es ist kein Grund vorhanden, die oxydirende Wirkung frisch ausgekühlter Holzkohle auf Alcohol zu bezweifeln.“

Kekulé ergriff in dieser Angelegenheit nicht wieder das Wort.

Zwanzig Jahre später, 1892, hat sich Kekulé noch einmal mit einem polymeren Aldehyd, mit dem aus dem Formaldehyd entstehenden festen Trioxymethylen beschäftigt und dabei eine sehr merkwürdige Beobachtung gemacht. Seine Abhandlung — es war seine letzte — trägt den Titel

„*Zur Kenntniß des Formaldehyds*“⁴⁾).

Es gelang Kekulé, den Formaldehyd, den man bisher nur in Lösung oder als Gas kannte, in flüssigem Zustand zu gewinnen.

„Wenn man den gasförmigen Formaldehyd, so wie er durch Erhitzen

¹⁾ B. 4, 718 (1871); Band II, 642.

²⁾ B. 2, 401 (1869); 3, 75 (1870).

³⁾ B. 4, 787 (1871).

⁴⁾ B. 25, 2435 (1892); Band II, 715. Bei dieser Untersuchung ist Kekulé von seinem damaligen Privatassistenten Wilhelm Kerp unterstützt worden; Pogg. Hdw. IV, 741. Vgl. B. 34, 635 (1901); C. Harries: Zur Kenntnis des Formaldehyds.

seiner festen polymeren Modification entsteht, aus möglichst trockenem Material darstellt und das Gas durch ein Gemisch von fester Kohlensäure und Aether stark abkühlt, so verdichtet sich der Monoformaldehyd als wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit. Der Siedepunkt derselben liegt bei -21° , so zwar, daß das Thermometer in der Flüssigkeit $-20,5^{\circ}$ zeigt, während das im Dampf befindliche auf $-21,5^{\circ}$ steht.“

Auf den Gedanken, den flüssigen Formaldehyd durch Erhitzen des festen Trioxymethylens darzustellen, wird Kekulé wohl durch die von ihm in der Vorlesung vorgeführte Bildung der Cyansäure aus der festen Cyanursäure durch Erhitzen gekommen sein (von Liebig und Wöhler, Pogg. Ann. 20, 369, zuerst beschrieben; vgl. Berzelius, Jahresb. 11, 79 (1831).

„Der flüssige Monoformaldehyd erleidet sehr leicht Polymerisation. Er verhält sich dabei ganz ähnlich, wie die flüssige Cyansäure. Bei starker Kälte ist er relativ lange haltbar. In einem Kältegemisch von -20° verwandelt er sich rasch aber ruhig in eine feste, weiße Substanz. Wird er in verschlossener Röhre durch gewöhnliche Temperatur rascher erwärmt, so tritt starke Erhitzung ein, es macht sich ein knatterndes Geräusch bemerkbar, und die gebildete feste Modification wird unter explosionsartigen Aufspritzen emporgeschleudert.“

Die in Aussicht gestellte Untersuchung über die verschiedenen Modificationen des Formaldehyds ist nicht zur Ausführung gekommen.

Schon ehe Kekulé und Z i n c k e die Bedingungen, unter denen Aldehyd in Metaldehyd und Paraldehyd übergeht, genauer ermittelt hatten, gelang es Kekulé, den Aldehyd zu Crotonaldehyd zu kondensieren. Die vorläufigen Mitteilungen ¹⁾ dieser 1869 und 1870 ausgeführten Versuche werden 1872 in der Abhandlung

¹⁾ N. G. N. H. 1869, S. 132: Ueber die Constitution des Benzols und die Condensationsproducte des Aldehyds. B. 2, 362 (1869); Band II, 614: Ueber die Constitution des Benzols. B. 2, 365 (1869); Band II, 618: Condensationsproducte des Aldehyds. N. G. N. H. 1870, S. 36; B. 3, 135 (1870); Band II, 628: Ueber die Condensation der Aldehyde. N. G. N. H. 1870, S. 148; B. 3, 604 (1870); Band II, 636; Beiträge zur Kenntniß der Crotonsäuren. N. G. N. H. 8. Jan. 1872; B. 5, 56 (1872); Band II, 645: Butylenglycol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyds.

„Ueber einige Condensationsproducte des Aldehyds“
von Aug. Kekulé¹⁾

im Zusammenhang erörtert; sie zerfällt in vier Abschnitte:

I. Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Konstitution des Benzols.

II. Kondensation von Aldehyd unter Wasseraustritt.

III. Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäuren.

IV. Kondensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme.

Wir behandeln zunächst eingehend den Abschnitt

I. *Theoretische Betrachtungen und historische Notizen über die Constitution des Benzols.*

der Kekulé später als *Oscillationstheorie* bezeichnete mechanische Auffassung der Valenz enthält.

Einleitend erinnert Kekulé an die fünf Hauptsätze seiner 1865 aufgestellten Benzoltheorie, denen ich hier eine etwas abgekürzte Form gebe:

1. Alle aromatischen Substanzen enthalten den Benzolkern.
2. Der Kern hat noch sechs freie Verwandtschaften.
3. Die aromatischen Substanzen entstehen durch Bindung von Elementen an den Benzolkern.
4. Die Isomerie zahlreicher Benzolderivate beruht auf der relativ verschiedenen Stellung am Benzolkern.
5. Die sechs Kohlenstoffatome des Kerns befinden sich in abwechselnd doppelter und einfacher Bindung.

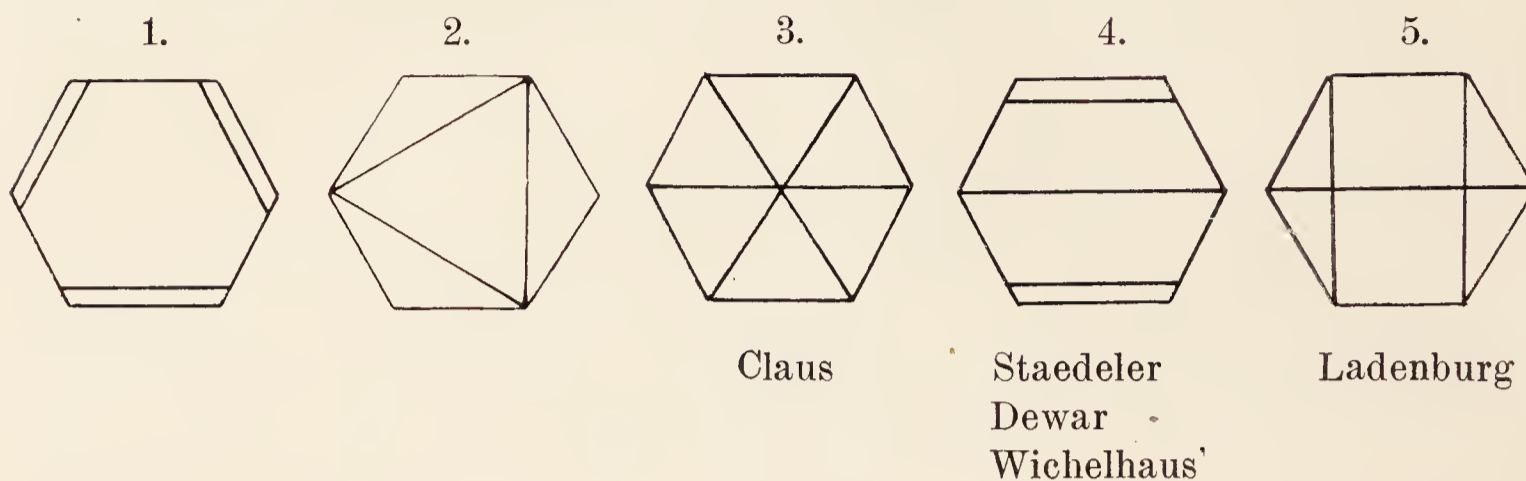
Unter den vielen möglichen Formeln des Benzolkerns hat Kekulé diese gewählt als „die einfachste Hypothese, welche man sich über diesen Gegenstand bilden kann“.

Neben seine Formel 1 stellt Kekulé die anderen Formeln für den

¹⁾ Ann. **162**, 77—124; 309—320 (1872); Band II, 649, 705. Die Abhandlung ist also in zwei Teile zerrissen. Der erste Teil umfaßt die vier vorläufigen von Kekulé zitierten Mitteilungen: B. **2**, 362, 365 (1869); **3**, 135, 604 (1870) und ist nur in zwei Abschnitte — I und II — zerlegt, während der zweite Teil mit Abschnitt IV beginnt. Offenbar hat Kekulé aus Versehen die Ueberschrift: „III. Beiträge zur Kenntniß der Crotonsäure vergessen, auf S. 111 zwischen Zeile 2 und 3 von oben einzuschalten.

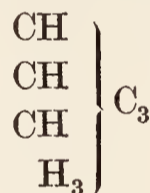
Unter den vorläufigen Mitteilungen, auf die Kekulé auf der ersten Seite der Abhandlung hinweist, fehlt B. **5**, 56 (1872): „Butylenglycol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyds“, ein Zitat, das auch bei Abschnitt IV, S. 309 nicht angeführt ist.

Benzolkern, die seither von Dewar¹⁾, Claus²⁾, Städeler³⁾, Kolbe⁴⁾, Carius⁵⁾, Ladenburg⁶⁾ und Wichelhaus⁷⁾ in Erwägung gezogen worden sind.



Nimmt man an, daß die sechs Verwandtschaften des aromatischen Kerns gleichmäßig auf die sechs Kohlenstoffatome verteilt sind, so fällt 2 weg, bei dem drei Kohlenstoffatome durch je zwei Verwandtschaften tätig sind; nur 3 und 5 erfüllen diese Bedingung in ihrer Symmetrie vollkommen.

„Das von Kolbe als rationeller Ausdruck für die chemische Constitution des Benzols mitgetheilte Symbol:“ sagte Kekulé, „fällt mit dem



Schema 3 zusammen; vorausgesetzt, daß man eine Ansicht über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome hineinliest, die der Autor gewiß nicht durch sein Symbol hat ausdrücken wollen.“

Nachdem Kekulé noch auf die Aeußerungen von V. Meyer⁸⁾ und Hübner⁹⁾ verwiesen hat, legt er seine Stellung zum Benzolproblem folgendermaßen dar:

„Ich muß jetzt bemerken, daß auch mir die durch die Schemata 3 und 5 ausgedrückten Ansichten längere Zeit eine besondere Wahrschein-

¹⁾ Proc. of the Royal Society of Edinburgh, 1866/67, 82.

²⁾ Theoretische Betrachtungen und deren Anwendung zur Systematik der organischen Chemie von A. Claus. Freiburg 1867, 207.

³⁾ J. pr. Ch. 103, 105 (1868).

⁴⁾ Ueber die chemische Constitution der org. Kohlenwasserstoffe. von H. Kolbe. Braunschweig 1869, 11.

⁵⁾ Ann. 149, 287.

⁶⁾ B. 2, 140, 172 (1869).

⁷⁾ B. 2, 197 (1869).

⁸⁾ Ann. 156, 295 (1870); 159, 24 (1871). ⁹⁾ Ann. 158, 33 (1871); B. 4, 611 (1871).



Abb. 92. Adolph Claus.
A. K.-Z.



Abb. 93. Albert Ladenburg.
A. K.-Z.

lichkeit zu haben schienen; und zwar wesentlich aus folgenden Gründen. Es muß angenommen werden, daß die Atome eines polyatomen Moleküls räumlich so angeordnet sind, daß sie allen Anziehungskräften möglichst genügen können. Die Anordnung vieler Atome in einer Ebene wird zwar dadurch nicht ausgeschlossen, aber sie scheint auf den ersten Blick wenig wahrscheinlich zu sein. So könnte man veranlaßt werden, denjenigen Anschauungen über das Benzol eine größere Wahrscheinlichkeit zuzuschreiben, aus welchen sich eine regelmäßige Anordnung der sechs Kohlenstoffatome im Raume herleitet. Der durch das Schema 1 ausgedrückte Gedanke entspricht nun schon in der Betrachtung einer ebenen Anordnung, und auch das Modell, welches ich zur Versinnlichung unserer Vorstellungen über die Verkettung der Atome vor längerer Zeit empfohlen habe¹⁾, führt zu einer Figur, in welcher alle Atome in einer und derselben Ebene stehen. Die Schemata 3 und 5 lassen sich durch das Modell in je zwei Weisen ausdrücken; die eine Form des Schemas 5 ist ein dreiseitiges Prisma mit den sechs Kohlenstoffatomen in den sechs Ecken; die schönere Form des Schemas 3 hat Aehnlichkeit mit einem

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 218 (1867).

h 531 VII

auf einer Dreiecksfläche aufliegenden, etwas platt ausgebildeten Octaëder. Die von *Wichelhaus* empfohlene, durch das Schema 4 ausgedrückte Ansicht führt im Modell zu einer unsymmetrischen Figur.“

„Durch chemische Erwägungen bin ich dann wieder dazu geführt worden, meiner ursprünglichen Ansicht den Vorzug zu geben.“

Er führt folgende Gründe an: Die Bildung von Benzol aus Acetylen und die Synthese von Mesitylen aus Aceton erklären sich mit Formel 1 symmetrischer und deshalb eleganter als mit Schema 4 und 5. Die Beziehungen des Naphthalins und Anthracens zu Benzol lassen sich klar und deutlich ausdrücken, was bei Schema 3 und 5 nicht der Fall ist. „*Am meisten Werth glaube ich auf die Additionsfähigkeit des Benzols legen zu müssen*“ (von mir durch kursiven Druck hervorgehoben). „Im Aethylen ist die doppelte Bindung einmal vorhanden; es werden zwei Chloratome addirt. Im Benzol nimmt das Schema 1 drei doppelte Bindungen an, und dem entsprechend addiren sich auch drei Molecüle oder sechs Atome.“ Die Schemata 3 und 5 lassen diese Analogie zwischen Aethylen und Benzol nicht hervortreten.

Gegen Formel 1 sind zwei Bedenken vorgebracht worden: Nach Schema 1 sind die sechs Wasserstoffatome des Benzols „absolut“ gleichwertig. Allein es sind verschiedene Pentachlorbenzole beschrieben worden, von denen aber wohl das eine „durch genauere Untersuchung verschwinden“ werde.

Gewichtiger erscheint ein zweiter Einwand: „Man sagt, und mit scheinbarem Recht, die Kohlenstoffatompaaire des Benzols seien zweierlei Art, doppelt gebundene und einfach gebundene. Für Biderivate mit benachbarter Stellung müsse es also, der Theorie nach, stets zwei Modificationen geben, je nachdem die Vertretung an $C=C$ oder an $C-C$ stattgefunden habe. So werde die Zahl isomerer Biderivate zu 4, während thatsächlich nie mehr als drei bekannt seien.“

Um diesen Einwand zu entkräften, entwickelt Kekulé Anschauungen, die man später, obgleich er selbst den Ausdruck nicht gebrauchte, seine

Oscillationstheorie.

genannt hat:

„Die Atome müssen in den Systemen, die wir Molecüle nennen, in fortwährender Bewegung angenommen werden. Diese Ansicht ist von Physikern und Chemikern schon häufig ausgesprochen und schon im ersten Theil meines Lehrbuches wiederholt erörtert worden. Ueber die Form der intramolecularen Atombewegungen hat meines Wissens noch

Niemand sich geäußert. Die Chemie wird nun jedenfalls die Anforderung stellen müssen, daß eine solche mechanische Hypothese dem von ihr erkannten Gesetz der Verkettung der Atome Rechnung trage. Eine planetarische Bewegung der Atome ist also nicht zulässig; die Bewegung muß jedenfalls der Art sein, daß alle Atome des Systems in derselben relativen Anordnung verharren, also stets zu einer mittleren Gleichgewichtslage zurückkehren. Wenn man nun unter den zahlreichen Vorstellungen, die man sich etwa bilden könnte, diejenige auswählt, welche am Vollständigsten den chemischen Anforderungen Rechnung trägt und sich am engsten an die Vorstellung anschließt, welche die heutige Physik sich über die Art der Bewegung der Molecüle gebildet hat, so wird man die folgende Annahme wohl für die wahrscheinlichste halten dürfen.

„Die einzelnen Atome des Systems prallen in einer im Wesentlichen geradlinigen Bewegung an einander an, um sich, als elastische Körper, wieder von einander zu entfernen. Was man in der Chemie durch Werthigkeit (oder Atomigkeit) bezeichnet, gewinnt jetzt eine mehr mechanische Bedeutung: die Werthigkeit ist die relative Anzahl der Stöße, welche ein Atom in der Zeiteinheit durch andere Atome erfährt. In derselben Zeit, in welcher die einwerthigen Atome eines biatomen Molecüls einmal aneinander prallen, kommen, bei gleicher Temperatur, zweiwerthige Atome eines ebenfalls biatomen Molecüls zweimal zum Stoß. Unter denselben Bedingungen ist in der Zeiteinheit bei einem aus zwei einwerthigen und einem zweiwerthigen Atome bestehenden Molecül die Anzahl der Stöße für das zweiwerthige Atom = 2, für jedes der einwerthigen = 1.

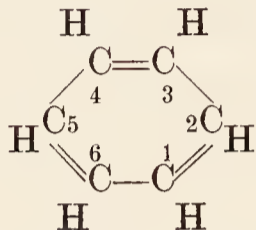
„Zwei Atome des vierwerthigen Kohlenstoffs prallen, wenn sie, wie wir jetzt sagen, durch Eine Verwandtschaft gebunden sind, in der Zeiteinheit — also in der Zeit, in welcher der einwerthige Wasserstoff seine Bahn einmal zurücklegt —, einmal aneinander; sie stoßen in derselben Zeiteinheit noch mit drei anderen Atomen zusammen. Kohlenstoffatome, die wir jetzt doppelt gebunden nennen, prallen in der Zeiteinheit zweimal aneinander und erleiden in derselben Zeiteinheit nur zwei Stöße durch andere Atome¹⁾ u. s. w.“

„Ueberträgt man diese Anschauung auf das Benzol, so erscheint die von mir vorgeschlagene Benzolformel als ein Ausdruck der folgenden Vorstellung: Jedes Kohlenstoffatom prallt in der Zeiteinheit dreimal

¹⁾ „Diese Vorstellung über die Bewegung der Atome im Molecül läßt sich durch phenakistoscopische Bilder sehr schön anschaulich machen.“

an andere Kohlenstoffe und zwar an zwei andere Kohlenstoffatome an; einmal an das eine, zweimal an das andere. In derselben Zeiteinheit trifft es auch einmal mit dem Wasserstoff zusammen, welcher während derselben Zeit seine Bahn einmal zurücklegt.

„Stellt man nun das Benzol durch die bekannte Sechseckformel dar und berücksichtigt man irgend eins der sechs Kohlenstoffatome, z. B. das mit 1 bezeichnete:



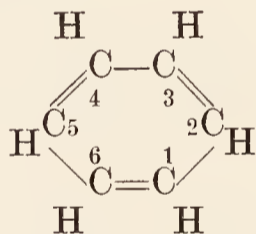
so kann man die Stöße, welche es in der ersten Zeiteinheit erfährt, ausdrücken durch:

$$1. \quad 2, 6, h, 2,$$

worin h den Wasserstoff bedeutet. In der zweiten Zeiteinheit wendet sich dasselbe Kohlenstoffatom, welches gerade von 2 kommt, zunächst zu dem Kohlenstoff 6. Seine Stöße während der zweiten Zeiteinheit sind:

$$2. \quad 6, 2, h, 6,$$

„Während die Stöße der ersten Zeiteinheit durch die oben geschriebene Formel ausgedrückt werden, finden die der zweiten ihren Ausdruck in der folgenden Formel:



„Dasselbe Kohlenstoffatom ist also in der ersten Zeiteinheit mit einem der beiden benachbarten, in der zweiten dagegen mit dem anderen der benachbarten Kohlenstoffatome in doppelter Bindung.

„Das einfachste Mittel aller Stöße eines Kohlenstoffatoms ergibt sich aus der Summe der Stöße der beiden ersten Zeiteinheiten, die sich dann periodisch wiederholen. Dieses Mittel ist also:

$$2, 6, h, 2, 6, 2, h, 6;$$

und man sieht daher, daß jedes Kohlenstoffatom mit den beiden anderen, mit welchen es zusammenstößt, gleich oft zusammenprallt, also zu seinen beiden Nachbarn genau in derselben Beziehung steht. Die gewöhnliche Benzolformel drückt natürlich nur die in Einer Zeiteinheit erfolgenden Stöße, also die eine Phase, aus, und so ist man zu der Ansicht verleitet

worden, Biderivate mit den Stellungen 1,2 und 1,6 müßten nothwendig verschieden sein. Wenn die eben mitgetheilte Vorstellung oder eine ihr ähnliche für richtig gehalten werden darf, so folgt daraus, daß diese Verschiedenheit nur eine scheinbare, aber keine wirkliche ist.“

Unmittelbar nach der Mitteilung von Kekulé's Hypothese über die Art der Bewegung der Atome im Benzolmolecül äußerte *Ladenburg*¹⁾ seine Bedenken dagegen. Er zerlegt die Hypothese in zwei Teile, „1. die Art der Auffassung der Valenz, und 2. die Annahme eines zwischen zwei Lagen schwankenden Gleichgewichts der Atome im Molecül.“ Durch die zweite Hypothese wird der Einwand gegen die gebräuchliche Benzolformel beseitigt, daß nach ihr die Derivate 1, 2 und 1, 6 identisch sind. Allein „*Kekulé* läßt zwei Formeln für dieselbe Verbindung gelten, freilich nur in einem speziellen Fall, bei dem zwischen beiden Formeln große Aehnlichkeit vorhanden ist“. Wendet man dieses Prinzip auf andere Konstitutionsfragen an, so wird z. B. die Frage nach der Konstitution der Crotonsäure, der Cyanverbindungen etc. erledigt. *Ladenburg* wirft die Frage auf, ob *Kekulé* mit diesen Konsequenzen einverstanden wäre, mit denen „die Ansicht von der Stabilität der gegenseitigen Beziehung der Atome, ein Dogma unserer Anschauung“ aufgegeben werde.

Dem Satze der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols, in erster Linie von *W. Körner* und *A. Ladenburg* experimentell bewiesen, widersprach, nachdem *E. Reichenbach* und *F. Beilstein*²⁾ die Identität der *Kolbe* und *Lautemann'schen* Salylsäure mit Benzoësäure nachgewiesen hatten, noch die Existenz zweier isomerer Pentachlorbenzole. *Kekulé* war allerdings schon so fest von der Richtigkeit seines Satzes von der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols überzeugt, wie wir sahen, daß er meinte, durch eine genauere Untersuchung würde das eine Pentachlorbenzol verschwinden. In der That hat *Ladenburg*³⁾ bald darauf bewiesen, daß die Angaben von *Jungfleisch* und von *Otto* über das zweite Pentachlorbenzol nicht zutreffen und nur ein Pentachlorbenzol bekannt ist.

Immer noch hielten manche Chemiker an der Prismenformel des

¹⁾ B. 5, 322 (1872).

²⁾ A. 132, 309 (1864). Vgl. *A. Ladenburg*, B. 7, 1684 (1874); 8, 1209 (1875). *H. Hübner*, B. 8, 1224 (1875).

³⁾ B. 5, 789 (1872); A. 172, 331 (1874).

Benzols fest, bis *Ladenburg*¹⁾ 1874 den Nachweis erbrachte, daß die drei Wasserstoffatome des Mesitylens gleichwertig sind, eine Tatsache, die sich mit der Prismenformel für Mesitylen nicht zur Anschauung bringen läßt. Trotzdem werden wir diese Formel nach der Entdeckung der sogenannten Carboxytartronsäure noch einmal auftauchen sehen.

Uebrigens hat *van't Hoff* 1876 in einer unbeachtet gebliebenen Mitteilung „*Die Ladenburg'sche Benzolformel*“²⁾ auf Grund der „Symmetrieverhältnisse“ dargelegt, daß auch die Prismenformel sowohl die Möglichkeit zweier Ortho- als zweier Meta-Derivate voraussehen ließ.

Am Ende seiner Ausführungen faßt *van't Hoff* das Ergebnis folgendermaßen zusammen: „Diese Betrachtungen lassen sich weiterführen, und als Schluß ergibt sich, daß alle eigentümlichen Isomeriemöglichkeiten, die im Sechseck von der ersten Lage der Doppelbindungen herrühren, sich in der Prismenformel ganz ähnlich wiederfinden. Wo nun durch eine bestimmte Auffassung der Doppelbindungen, wie schon *Kekulé* sie gab, wenigstens die Möglichkeit dargetan ist, im Sechseck die Schwierigkeiten zu beseitigen, bleiben sie bloß der *Ladenburg'schen* Formel anhaften. Somit ist die ursprüngliche Auffassung *Kekulé's* nicht nur die einfachere, sondern auch die den Tatsachen am meisten gemäße Formel des Benzols.“

Von ganz anderer Seite wie *Ladenburg* griff sofort *Aug. Michaelis*³⁾ *Kekulé's* neue Hypothese an, indem er zu zeigen suchte, daß eine derartige Bewegung der Atome im Molekül physikalisch unmöglich sei.

Kekulé schwieg zu diesen Einwänden gegen seine Schwingungs- oder Oszillationstheorie, durch die er den Anstoß gab, die intramolekularen



Abb. 94. August Michaelis.

¹⁾ A. 179, 163 (1875).

²⁾ B. 9, 1881 (1876).

³⁾ B. 5, 463 (1872).

Bewegungen der Atome zur Erklärung vor allem der mehrfachen Bindung polyvalenter Atome heranzuziehen. Denn seitdem ist das Benzolproblem immer wieder erörtert worden, und es ist heute noch nicht erschöpft, wie die Abhandlungen und Broschüren beweisen, von denen ich die wichtigsten in der Anmerkung¹⁾ zusammengestellt habe. An der Spitze stehen die Abhandlungen von **A d o l f v o n B a e y e r**, auf deren Ergebnis ich hier hinweisen muß; denn Kekulé's ältester Schüler und Freund hatte in seinen mit bewundernswerter Feinheit durchgeführten Arbeiten über die Reduktionsprodukte der Phthalsäuren zunächst die Ueberzeugung gewonnen, daß die alte Kekulé'sche Formel des Benzols, für die er in seiner Rede²⁾ bei dem 25jährigen Jubiläum der Benzoltheorie in Berlin am 11. März 1890 eintrat, alle Reaktionen am besten erkläre. Diesen Standpunkt gab **B a e y e r** allerdings durch neue, bei der

¹⁾ A. **245**, 103 (1888); **251**, 257 (1889); **256**, 1 (1890); **258**, 1, 145 (1890); **266**, 160 (1891); **269**, 145 (1892); Ueber die Konstitution des Benzols; von **A d o l f v o n B a e y e r**. — Stereochemische Studien, I; von **J o s e p h L o s c h m i d t**: Sitzgsb. d. Kaiserl. Akad. Wien, mathem.-naturw. Klasse, **99**, Abt. II (1890). — Ueber den Platzwechsel der orthochinoiden Doppelbindungen in Azonium-Körpern und dessen Ursachen; von **F. K e h r m a n n**: B. **31**, 984 (1898). — Zur Kenntnis der ungesättigten Verbindungen; von **J o h a n n e s T h i e l e**: A. **306**, 87 (1899); **311**, 241 (1900). — Thiele's Lehre von den Partialvalenzen im Lichte der Stereochemie; von **E. K n o e v e n a g e l**: A. **311**, 194 (1900). — Ueber die Addition von Wasserstoff und anderen einfachen Molekülen an ungesättigte Verbindungen; von **E m i l E r l e n m e y e r j u n .**: A. **316**, 43 (1901). — Das Benzolproblem vom stereochemischen Standpunkte aus; von **E m i l E r l e n m e y e r j u n .**: A. **316**, 57 (1901). — Ueber den derzeitigen Stand des Benzolproblems; von **H e r m a n n P a u l y**: J. pr. Ch. [2] **98**, 106 (1918). — Die **B a e y e r**'sche Spannungstheorie und die Struktur des Diamanten; von **E r n s t M o h r**: J. pr. Ch. [2] **98**, 315 (1918). — Die Lehre von den innermolekularen Gegensätzen und die Theorie des Benzols; von **D a n i e l V o r l a e n d e r**; B. **52**, 263 (1919). — Zum Benzolproblem; von **A r t h u r v o n W e i n b e r g**: B. **52**, 928 (1919).

Selbständige Schriften: Konfiguration organischer Moleküle; von **W u n d e r l i c h**. Würzburg 1886. — Stereochemische Forschungen I. Das Benzolproblem; von **W i l h e m V a u b e l**. München 1898. — Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre; von **W i l l y H i n r i c h s e n**. Stuttgart, 1902. — **A l f r e d W e r n e r**'s Theorie des Kohlenstoffatoms und die Stereochemie der karbocyclischen Verbindungen; von **E r n s t B l o c h**. Wien und Leipzig 1903. — Entwicklung der Stereochemie zu einer Motostereochemie; von **E. K n o e v e n a g e l**. Heidelberg 1907. — Die Valenzlehre; von **H u g o K a u f f m a n n**. Stuttgart 1911. — Kinetische Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen; von **A r t h u r v o n W e i n b e r g**. Braunschweig 1914.

²⁾ **A d o l f v o n B a e y e r**'s gesammelte Werke, II, 88. Braunschweig 1905.



Abb. 95. Conrad Laar. 1890.
A. K.-Z.

Fortsetzung seiner Versuche über die Hydrophthalsäuren erhaltenen Ergebnisse zwei Jahre später zugunsten der Claus'schen, sogenannten zentrischen Formel des Benzols auf, jedoch mit der Einschränkung, daß Parabindungen nur so lange existieren, als der Benzolkern bei Reaktionen intakt bleibt.

Auf Kekulé's Schwingungshypothese ging Baeyer nicht ein, er hielt sie offenbar für unnötig und wohl auch, wie Ladenburg, ihre Ausdehnung auf andere Kohlenstoffverbindungen für bedenklich.

Im Lauf der Zeit waren jedoch einige Kohlenstoffverbindungen bekannt geworden, für die nach ihren Reaktionen zwei verschiedene Kon-

stitutionsformeln in Betracht zu ziehen waren, die sich nur durch die Stellung eines Wasserstoffatoms voneinander unterschieden. So hatte Theodor Zincke¹⁾ die Identität des α -Naphthochinon-phenylhydrazids mit dem bisher als Phenyl-azo- α -naphthol bezeichneten Körper bewiesen. Gerade diese Tatsache war es, die Conrad Laar²⁾ veranlaßte, den Begriff der *Tautomerie* (Gleichdeutigkeit) in die Wissenschaft einzuführen, den er unmittelbar aus Kekulé's Annahme wechselnder Schwingungszustände im Benzol ableitet. Nach Laar stellen die beiden gleichberechtigten Strukturformeln tautomerer Substanzen zwei Schwingungsphasen einer Verbindung vor, die aus einem Gemisch der beiden Strukturisomeren besteht und bei denen ein Wasserstoffatom zwischen zwei Gleichgewichtslagen oszilliert.

Nachdem Kekulé seine Hypothese über die Art der Bewegung der Atome im Benzolmolekül entwickelt hat, geht er auf seinen Versuch, das Benzol kernsynthetisch schrittweise aufzubauen, über: „So wahrscheinlich nach diesen Betrachtungen die von mir ursprünglich vor-

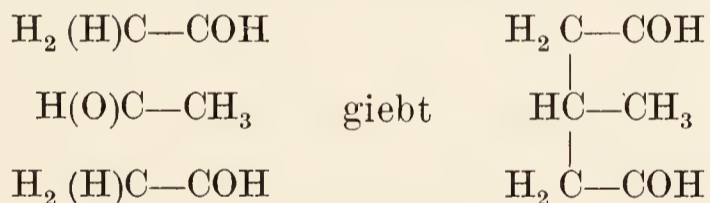
¹⁾ B. 17, 3030 (1884).

²⁾ B. 18, 648 (1885); 19, 730 (1886).

geschlagene Benzolformel auch erscheinen mag, so kann doch nicht verkannt werden, daß eine endgültige Lösung der Frage nach der inneren Constitution des Benzols kaum anders als auf dem Wege des Experiments erwartet werden kann. Es könnte nun freilich bei oberflächlicher Betrachtung scheinen, als sei eine derartige Frage dem Experiment überhaupt nicht zugänglich; bei genauerer Erwägung zeigt sich indeß, daß an der Lösung doch nicht verzweifelt werden darf.

„Die Structur des Benzols ist nämlich offenbar endgültig festgestellt, sobald es gelingt, diesen Kohlenwasserstoff synthetisch so darzustellen, daß die Art der Synthese über die Art der Bindung der Kohlenstoffatome keinen Zweifel läßt. Da nun aus Aceton das mit dem Benzol homologe Mesitylen erhalten werden kann, so schien mir zunächst der Aldehyd als Ausgangspunkt zu einer etwaigen Synthese des Benzols berücksichtigt werden zu müssen. Drei Molecüle Aldehyd minus drei Molecülen Wasser enthalten die Elemente des Benzols.“

Kekulé weist dann auf die Versuche von Lieben¹⁾ und von Baeyer²⁾ hin, die den Aldehyd mit Kondensationsmitteln behandelten. Würden sich „drei Aldehydmolecüle unter Austritt von nur einem Molecül Wasser zu der Verbindung $C_6H_{10}O_2$ vereinigen, . . . deren Bildung Baeyer voraussetzt, . . . dann hätte der Vorgang durch folgende Formeln ausgedrückt werden können, in welchen die während der Condensation austretenden Atome eingeklammert sind:



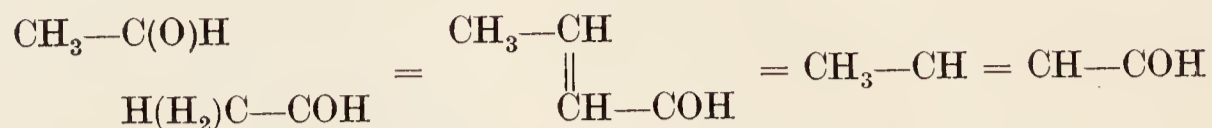
„Würde sich aus dem gebildeten Condensationsproduct (einem zweiwerthigen Aldehyd), durch Elimination von Wasser, oder würde sich aus dem ihm entsprechenden Chlorid $C_6H_{10}Cl_4$ durch Entziehen von Salzsäure Benzol darstellen lassen, so wäre jedenfalls die von mir bevorzugte Benzolformel nicht mehr zulässig, und man würde wohl derjenigen Hypothese den Vorzug geben müssen, welche oben durch das Schema 3 „— vgl. S. 506 —“ ausgedrückt wurde.

„Wahrscheinlicher als diese Art der Condensation schien mir, nach bekannten Analogien, die folgende: Zwei Aldehydmolecüle treten unter Elimination von einem Molecül Wasser zu einer Substanz von der For-

¹⁾ A. 106, 336 (1858).

²⁾ A. Suppl. 5, 79—81 (1867).

mel C_4H_6O zusammen. Dann muß die Condensation nach folgendem Schema erfolgen



und das Product muß das Verhalten eines einwerthigen Aldehyds zeigen. Kann dieses Product mit einem weiteren Aldehydmolecül in derselben Weise nochmals Condensation erfahren, so muß ein Körper von der empirischen Formel C_6H_8O entstehen, dessen Bildung sich durch folgendes Schema ausdrücken läßt:



„Läßt sich diesem Product dann Wasser entziehen oder kann das ihm entsprechende Chlorid $C_6H_8Cl_2$ zwei Salzsäuremolecüle eliminiren, so muß Benzol oder wenigstens ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Benzols erhalten werden. Ist dieser Kohlenwasserstoff wirklich Benzol, so ist die von mir vorgeschlagene Benzolformel zwar nicht absolut bewiesen, aber doch wenigstens sehr wahrscheinlich.“

„Ich muß nun gleich weiter bemerken, daß es mir bis jetzt nicht gelungen ist, aus dem Aldehyd Benzol oder auch nur einen Kohlenwasserstoff von der Zusammensetzung des Benzols darzustellen. Meine Versuche beweisen, daß die Condensation des Aldehyds nach den Gesetzen erfolgt, welche ich in zweiter Linie erörtert habe; aber die Gewinnung des zweiten Condensationsproductes (C_6H_8O) ist mit so großen Schwierigkeiten und so großen Verlusten verbunden, daß es mir bis jetzt nicht gelungen ist, die Condensation weiter fortzuführen.“

II. Kondensationen von Aldehyd unter Wasseraustritt.

Zur Kondensation des Aldehyds verwendete Kekulé wie Baeyer¹⁾ und vor diesem A. Lieben²⁾ Chlorwasserstoffgas, das Mittel, welches Aceton in Mesityloxyd³⁾ überführt. Dabei erhielt Kekulé hauptsächlich zwei Substanzen, eine chlorfreie und eine chlorhaltige. In der chlorfreien, die in der Luft durch freiwillige Oxydation in feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure übergeht, erkannte Kekulé den Crotonaldehyd C_4H_6O , in der zweiten, chlorhaltigen, den Chlorbuttersäurealdehyd

¹⁾ A. Suppl. 5, 81 (1867).

²⁾ A. 106, 336 (1858).

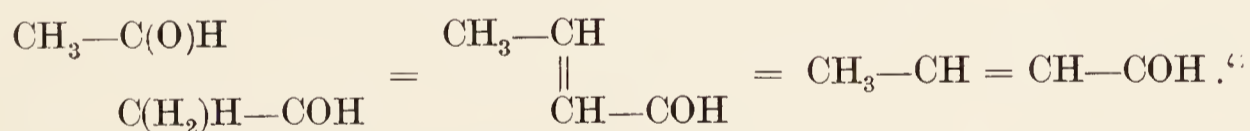
³⁾ A. 140, 297 (1867).

C_4H_7ClO , entstanden durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an Crotonaldehyd, wovon er sich durch einen besonderen Versuch überzeugte.

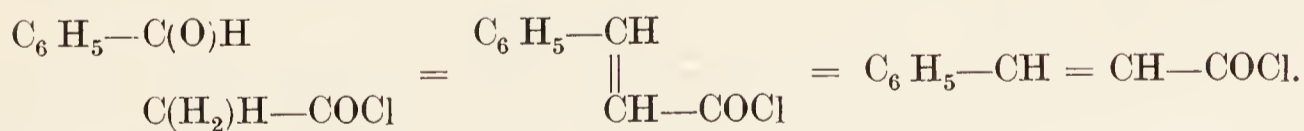
Dann untersuchte er die Einwirkung von Chlorzink auf Aldehyd. Wurtz¹⁾ hat so das Glykol in Aldehyd umgewandelt. A. Bauer²⁾, der diese Reaktion im Wurtz'schen Laboratorium in Paris eingehender untersuchte, beobachtete dabei die Bildung einer höher siedenden „ungemein scharf und stechend“ schmeckenden, durchdringend riechenden Substanz — nach ihm C_4H_8O zusammengesetzt — und zeigte, daß diese Acraldehyd genannte Verbindung aus dem Aldehyd durch Chlorzink entstanden war. Kekulé bewies, daß der sog. Acraldehyd Bauers nichts anderes als Crotonaldehyd ist, und daß schon kleine Mengen von Chlorzink hinreichen, um verhältnismäßig viel Aldehyd in Crotonaldehyd umzuwandeln.

Ferner wiederholte Kekulé die Versuche von A. Lieben³⁾ über die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd, der aus Aldehyd durch Erhitzen mit Ameisensäure, oder essigsäurem Kali, oder mit Seignette-Salz eine wasserhelle, durchdringend riechende Verbindung C_4H_6O erhalten und als Aether des Aldehyds, als Oxyd des Aldehydradikals $(C_2H_3)_2O$ aufgefaßt hatte. Kekulé zeigte, daß auch der Aldehydäther nichts anderes als Crotonaldehyd ist.

„Schon die Bildung des Crotonaldehyds“, sagt Kekulé, „läßt kaum einen Zweifel darüber, daß er die beiden mittleren Kohlenstoffatome in dichterem Bindung enthält und daß er nach dem oben schon mitgetheilten Schema entstanden ist:



Die Kondensation verläuft analog der von Bertagnini⁴⁾ entdeckten Synthese der Zimtsäure:



Wir werden später sehen, wie Kekulé die Stelle der doppelten Bindung im Crotonaldehyd durch Abbau der festen Crotonsäure nachzuweisen sucht.

„Man sieht also“, — sagt Kekulé — „daß für die Condensation des

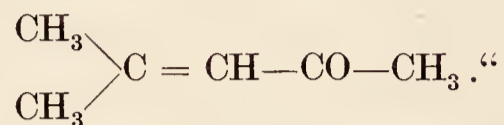
1) A. 108, 84 (1858).

2) A. 117, 141 (1860).

3) A. Suppl. 1, 120 (1861).

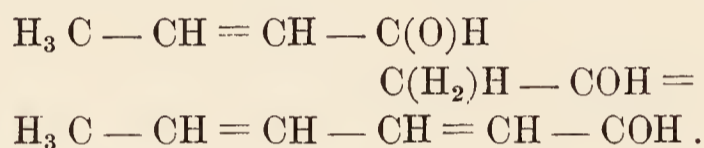
4) A. 100, 125 (1856).

Aldehyds offenbar dasjenige Gesetz der Condensation angenommen werden muß, welches B a e y e r in der Nachschrift zu seiner ausführlichen Abhandlung über die Condensationsproducte des Acetons andeutet¹⁾, . . . und man wird daher den Mesitäther als ein Aceton ansprechen und durch folgende Formel ausdrücken dürfen:



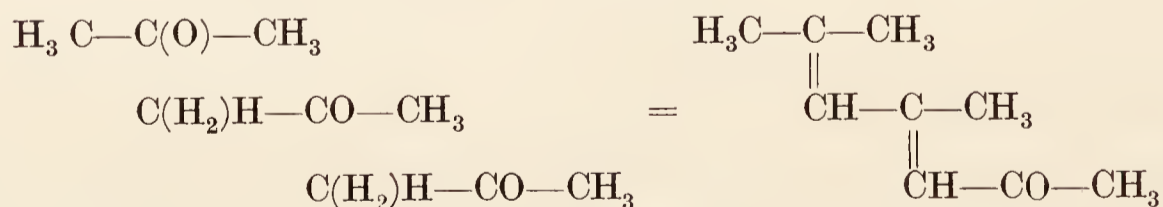
In seiner drei Jahre früher veröffentlichten vorläufigen Mitteilung über „*Condensationsproducte des Aldehyds; — Crotonaldehyd*“²⁾ — schloß Kekulé mit einer Betrachtung, aus der hervorgeht, daß er damals geneigt war, das Phoron als Zwischenprodukt bei der Bildung des Mesitylens aus Aceton anzusehen.

„Wenn nämlich der Crotonaldehyd sich mit gewöhnlichem Aldehyd in derselben Weise condensirt, wie es zwei Aldehydmolecüle thun, so muß dieß nach folgendem Schema geschehen:

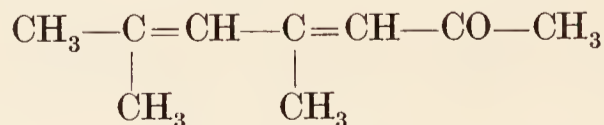


„Gelingt es dann, dem so erzeugten Aldehyd geradezu Wasser zu entziehen, oder können aus dem entsprechenden Chlorid zwei Chlorwasserstoffe weggenommen werden, so wird wohl Benzol entstehen, und das Benzol ist dann nothwendig so constituirt, wie es die von mir vorgeschlagene Hypothese annimmt.

„Was mich in der Hoffnung bestärkt, diese Reactionen sich wirklich zu sehen, ist der Umstand, daß durch Condensation von 3 Mol. Aceton, also wahrscheinlich durch Condensation von Mesitäther“ (Mesityloxyd) „mit Aceton Phoron gebildet wird. Eine Reaction, die wohl nach folgendem Schema verläuft:



so daß das Phoron durch folgende Formel ausgedrückt werden könnte:



¹⁾ A. 140, 306 (1867).

²⁾ B. 2, 368 (1869); Band II, 618.

In seiner ausführlichen Abhandlung drückt sich Kekulé demnach viel vorsichtiger aus, so läßt er die Phoronbetrachtung weg, wohl einmal, weil die Konstitution des Phorons nicht feststand und dann aus Phoron noch kein Mesitylen erhalten worden war.

Bald darauf, 1874, gelang es Ludwig Claisen¹⁾ im Bonner chemischen Institut durch eine gediegene Experimental-Untersuchung, mit der er seine an Erfolgen reiche wissenschaftliche Laufbahn begann, zu beweisen, „daß der Bildung des Mesitylens aus den Condensationsproducten des Acetons ein Zerfallen derselben in Aceton resp. in Derivate desselben vorhergeht“.

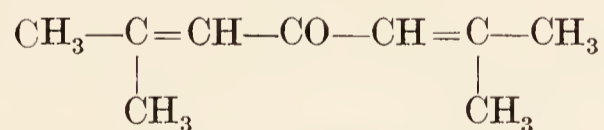


Abb. 96. Ludwig Claisen.

Daraus ergibt sich dann unmittelbar die weitere Folgerung:

„Mesityloxyd und Phoron sind keine Zwischenproducte der Mesitylenbildung. Das neben dem Mesitylen auftretende Mesityloxyd hat nur die Bedeutung eines Neben-, nicht aber eines Zwischenproductes.“

Ferner wies Claisen darauf hin, daß für das Phoron auch die folgende Formel in Betracht zu ziehen sei

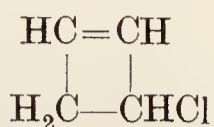


die später experimentell bewiesen worden ist.

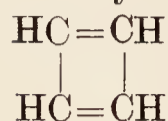
Nach dieser Abschweifung kehren wir zu Kekulé's Versuchen zurück. Aus dem Crotonaldehyd stellte er mittels Phosphorsuperchlorid das *Crotonylenchlorid* $\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2$ dar. Vergebens suchte er daraus durch alkoholisches Kali das Chlorid $\text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}$ und aus diesem *Diacetylen* C_4H_4 zu gewinnen, Substanzen von folgender Konstitution:

¹⁾ B. 7, 1168 (1874); 8, 1256 (1875). Vgl.: Inaug.-Dissert.: „Beiträge zur Kenntniß des Mesityloxyds und des Phorons. Bonn, 1874.

Neues Chlorid



Diacetylen



Außer dem Crotonaldehyd und dem bei 96—97° schmelzenden Chlorbuttersäurealdehyd isolierte Kekulé bei der Behandlung von Aldehyd mit Salzsäuregas noch eine bei 98° schmelzende Substanz, deren Analysen zu der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3$ führten, und von deren Konstitution er sich keine Rechenschaft geben konnte.

„*Höhere Condensationsproducte.* — Der leitende Gedanke dieser Untersuchung veranlaßte die Darstellung des durch schrittweise Condensation dreier Aldehydmoleküle entstehenden Condensationsproductes $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ zu versuchen.“ In der Tat erhielt Kekulé durch Erhitzen von Crotonaldehyd und Aldehyd mit Chlorzink „eine nicht ganz unbedeutende Menge“ eines bei etwa 172° siedenden Oeles, dessen Analyse Zahlen gab, die sich der Formel $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$ näherten. „Kocht man das Oel mit Wasser und Silberoxyd, so bildet sich ein krystallisirbares, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt annähernd der Formel $\text{C}_6\text{H}_7\text{AgO}_2$ entspricht.“

„Diese Versuche“ — fügt Kekulé hinzu — „machen es wahrscheinlich, daß ich das dreifache Condensationsproduct des Aldehyds unter Händen hatte; aber es ist mir bis jetzt nicht möglich gewesen, mir die Verbindung in reinem Zustand und in einer zu einer eingehenden Untersuchung hinreichenden Menge zu verschaffen. Alle Versuche, aus diesem Oel durch Wasserentziehung Benzol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.“

Aus den noch höher siedenden Kondensationsprodukten erhielt Kekulé ein annähernd konstant siedendes Oel, dessen Analyse Zahlen gab, welche einigermaßen mit der Formel $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ übereinstimmten. Er läßt es dahingestellt, „ob dieser Körper wirklich der vierfach-condensirte Aldehyd, oder, was auf dasselbe hinauskommt, das erste Condensationsproduct des Crotonaldehyds ist“.

Bei seinem Versuch, den Aldehyd mit Salzsäure zu kondensieren, hatte Baeyer das dickflüssige Produkt mit Phosphorpentachlorid behandelt und eine zwischen 150—160° siedende Substanz $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_4$ erhalten. Kekulé erklärt die Bildung dieser Verbindung durch Anlagerung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff an den dreifach kondensierten Aldehyd:



Der so entstandene Bichlorcapronsäurealdehyd setzt sich mit Phosphorchlorid um zu $C_6H_{10}Cl_4$.

Versuche mit anderen Aldehyden.

Kekulé hatte, in der Absicht, die Kondensation anderer Aldehyde aus der Klasse der Fettkörper zu untersuchen, aus Valeraldid und Chlorzink einen etwa bei 190° schmelzenden Aldehyd und daraus eine Säure, der nach der Analyse des Silbersalzes die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zukam, erhalten. Da Rib an¹⁾ und fast gleichzeitig Borodin²⁾ es, wie Kekulé sagt, für „angezeigt“ hielten, über denselben Gegenstand zu arbeiten, so setzte er seine Versuche in dieser Richtung nicht weiter fort und untersuchte auch ein gemischtes, aus Valeraldid und Acetaldehyd dargestelltes Kondensationsprodukt „vorläufig“ nicht weiter. An die Kondensationsversuche mit Valeraldid werde ich noch einmal zu erinnern haben.

Theoretische Betrachtungen über die Wirkung von Kondensationsmitteln und über ihre Rolle bei der chemischen Tätigkeit der Pflanzen.

Ohne eine solche Ueberschrift schaltet Kekulé diese Betrachtungen, die ich in ihrem Wortlaut folgen lasse, zwischen die Beschreibung der Kondensation des Aldehyds und die Untersuchung der festen, bei 72° schmelzenden Crotonsäure ein.

„Es mag gestattet sein, bei dieser Gelegenheit die Vorstellung mitzutheilen, die ich mir über die Wirkungsweise des Chlorzinks und zahlreicher anderer Substanzen bei der Aldehydcondensation und bei vielen anderen Reactionen gebildet habe. Das Endresultat solcher Condensationen ist stets Wasserentziehung und dadurch veranlaßte Kohlenstoffbindung; aber der Wasseraustritt wird durch sehr geringe Mengen der einwirkenden Agentien hervorgebracht; er erfolgt selbst, wenn sehr beträchtliche Mengen von Wasser zugegen sind, und er kann auch durch Substanzen hervorgerufen werden, welche nicht gerade ein besonderes Bestreben zur Wasseraufnahme zeigen. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse berechtigt nun zu der Annahme, daß in einer Lösung von Chlorzink neben einer großen Anzahl mit Wasser verbundener Chlorzinkmoleküle auch eine gewisse Anzahl wasserfreier Chlorzinkmoleküle enthalten sei. Dabei findet eine fortwährende Bewegung, ein fortwährender Austausch statt, durch welchen wasserhaltige Moleküle ihr Wasser ver-

¹⁾ Z. f. Ch. N. F. 3, 251 (1870).

²⁾ B. 3, 423 (1870).

lieren, während wasserfreie Molecüle Wasser aufnehmen; so jedoch, daß der mittlere Gleichgewichtszustand stets derselbe bleibt. Sind nun Körper zugegen, welchen Wasser entzogen werden kann, so wird eine gewisse, wenn auch kleine Anzahl der wasserfreien Molecüle, welche gerade im Begriff sind Wasser aufzunehmen, dieß Wasser den anwesenden Substanzen entnehmen, während andere das vorhandene Wasser benutzen. So wird, unter der Mitwirkung der Zeit, von einer sehr geringen Menge eines anwesenden Agens eine sehr beträchtliche Arbeit vollbracht. Daß auch Substanzen von geringer Begierde zur Wasseraufnahme solche Reactionen hervorzurufen im Stande sind, kann bei dieser Auffassung nicht befremden. Man sieht ferner leicht ein, daß Erhitzung zur Hervorbringung solcher Reactionen nicht gerade nöthig ist, daß aber erhöhte Temperatur auf den Verlauf der Umwandlung beschleunigend einwirken muß. Ich habe mich in der That davon überzeugt, daß mit Chlorzink versetzter Aldehyd bei Sommertemperatur in einigen Wochen, bei Herbst- und Frühlingstemperatur in einigen Monaten genau dieselbe Veränderung erleidet, welche durch mehrstündiges Erhitzen auf 100° hervorgebracht wird. Auch die Menge der fermentartig wirkenden Substanz ist nicht auf das Endresultat, sondern nur auf die Zeit, in welcher die Umwandlung erfolgt, von Einfluß.

„Für das Chlorzink und ähnliche Körper könnte man vielleicht noch weiter gehen. Man könnte die Wirkung solcher Salze auf die der Salzsäure zurückführen; denn daß eine wässerige Lösung von Chlorzink stets freie Salzsäure und freies Zinkoxyd enthält, wird jetzt wohl nicht mehr bezweifelt werden.

„Eine ganz ähnliche Betrachtung ist natürlich auch auf die Fälle anwendbar, wo complicirtere Verbindungen durch Anwesenheit nur kleiner Mengen gewisser Substanzen unter Wasseraufnahme Spaltung erleiden. Das Zerfallen der Glucoside und ähnlicher Körper durch Spuren von Schwefelsäure oder von analog wirkenden Substanzen kann vielleicht auf eine derartige Reaction zurückgeführt werden.

„Ich möchte weiter darauf aufmerksam machen, daß derartige, der Aldehydcondensation ähnliche Reactionen wohl unzweifelhaft bei der chemischen Thätigkeit des Pflanzenlebens eine wichtige Rolle spielen. Wenn man sich nämlich von der chemischen Pflanzenthätigkeit auch nur in allgemeinen Zügen Rechenschaft geben will, so wird man nothwendig zu der Ansicht geführt, daß nur durch die Aufeinanderfolge und das Ineinandergreifen principiell verschiedener Reactionen der allmälige

Aufbau zusammengesetzterer Substanzen aus einfacheren und in letzter Instanz aus den unorganischen Nährstoffen zu Stande kommen kann.

„Zwei Categorien von Reactionen sind schon seit lange in dem Chémismus der Pflanze angenommen, daher, so weit ich weiß, bis jetzt nicht auf einfache und experimentell nachweisbare Principien zurückgeführt worden.

„Das Wesentlichste der Pflanzenthätigkeit besteht, der allgemeinen Ansicht nach, in einer Reduction. Als Träger derselben wird das Chlorophyll angesehen, aber die Art seiner Wirkung ist nicht bekannt.

„Neben der Reduction ist zunächst ein synthetisches Schaffen zu berücksichtigen, also die Bildung complicirterer Molecüle durch Verkittung von einfacheren. Hierher gehört zunächst die unter Austritt von Wasser stattfindende Bildung ätherartiger Verbindungen und dann die für die Pflanze noch weit charakteristischere Condensation, d. h. Verkittung durch Kohlenstoffbindung. Auch sie findet meistens unter Austritt von Wasser statt.

„Alle derartigen pflanzlichen Synthesen können nun, wie ich glaube, in derselben Weise gedeutet werden, wie dieß oben für die Condensation des Aldehyds geschehen ist. Salze, welche erfahrungsmäßig eine dem Chlorzink ähnliche Wirkung auszuüben vermögen, sind in allen Pflanzentheilen enthalten. Nach den beim Aldehyd gemachten Erfahrungen können minimale Mengen, selbst bei Anwesenheit von Wasser und auch bei gewöhnlicher Temperatur, wasserentziehend und condensirend wirken, und man wird daher die Hypothese, daß derartige Reactionen im Pflanzenorganismus stattfinden, wohl kaum als eine gewagte bezeichnen können.

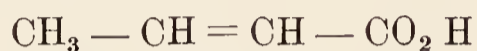
„Da nun die reducirende Thätigkeit mit der synthetischen und condensirenden Hand in Hand geht, so werden die durch Condensation erzeugten Producte sich in der Regel wieder mit Wasserstoff sättigen, und man giebt sich so von manchen Phasen des pflanzlichen Aufbaues schon einigermaßen Rechenschaft.

„Dabei ist nun weiter zu berücksichtigen, daß in der Pflanze, neben der reducirenden Thätigkeit, auch eine oxydirende statthat, die in der Dunkelheit sogar ausschließlich stattfindet oder wenigstens das Uebergewicht gewinnt. Durch sie werden Oxydationsproducte gebildet, die in manchen Fällen bestehen bleiben, in anderen dagegen aus Stoffen, welche einer weiteren Condensation nicht mehr fähig waren, Substanzen erzeugen, die ihrerseits weitere Condensation erfahren können. In dieser

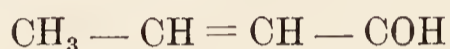
Weise ist also ein Oxydationsprozeß als Hilfsreaction eines synthetischen Vorgangs thätig.“

III. Crotonsäure.

Durch Oxydation des Crotonaldehyds an der Luft und mit Silberoxyd erhielt Kekulé, wie bereits weiter oben hervorgehoben worden ist, die feste, bei 72° schmelzende Crotonsäure in monoklinen von Prof. v o m R a t h genau gemessenen Krystallen. Durch Schmelzen mit überschüssigem Kali ging diese Crotonsäure fast quantitativ in die diäquimolekulare Menge Essigsäure über. Kekulé sah darin den Beweis, daß die feste Crotonsäure die Formel

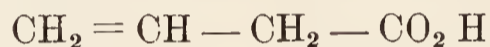


besitzt, und folglich dem Crotonaldehyd die Formel



zukommt.

Da jedoch dieselbe Säure auch aus Allylcyanid¹⁾ mit alkoholischem Kali erhalten wird, so war man geneigt, ihr die Formel



beizulegen, nach der sie beim Schmelzen mit Kali Propionsäure und Ameisensäure hätte liefern sollen. Kekulé wiederholte die Darstellung der festen Crotonsäure aus Allylcyanid und zeigte, daß sie sich ebenso gegen schmelzendes Kali, wie die Säure aus Crotonaldehyd, verhielt. Er hielt daher seine Formel für die feste Crotonsäure aufrecht, für die er im vierten und letzten Abschnitt dieser Abhandlung einen neuen Beweis beibrachte.

IV. Kondensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme²⁾.

Den Anlaß zu diesem Versuch setzt Kekulé wie folgt auseinander: „Das Bittermandelöl erzeugt bekanntlich, unter Aufnahme von Wasserstoff und gleichzeitiger Verdoppelung des Molecüls, ein eigenthümliches Condensationsproduct, das Hydrobenzoïn: C₁₄H₁₄O₂. Ein ähnlicher Abkömmling ist bis jetzt aus dem Aldehyd der Essigsäure nicht erhalten worden. Seine Darstellung bot von verschiedenen Gesichtspunkten aus

¹⁾ Will und Körner, A. 125, 273 (1863); Claus, A. 131, 58 (1864); Körner, A. 137, 233 (1866); Bulk, A. 139, 62 (1866); Tollens und Rinne, A. 159, 105 (1871); Inaug.-Dissert.: Ueber die Constitution des Piperidins und über Cyanallyl von Albert Rinne. Göttingen 1871.

²⁾ A. 162, 309 (1872); Band II, 705.

Interesse. Ein Körper, der zum Essigsäurealdehyd in derselben Beziehung steht, wie das Hydrobenzoïn zum Benzaldehyd, müßte ein zweiwerthiger Alkohol, ein Butylenglycol: $C_4H_{10}O_2$ sein; man durfte hoffen, durch das Studium seiner Umwandlungsproducte seine Constitution aufzuklären, also namentlich festzustellen, an welche Kohlenstoffatome die beiden Wasserreste angelagert sind; die an dem Glycol der Fettreihe gemachten Erfahrungen waren dann vielleicht auf den entsprechenden zweiwerthigen Alkohol der aromatischen Reihe anwendbar, und so konnte ein Beitrag zur Erkenntniß der wahren Natur des Hydrobenzoïns geliefert werden, dessen Constitution immer noch nicht mit Sicherheit ermittelt ist, obgleich kaum irgend ein anderer Körper häufiger den Gegenstand von Untersuchungen und noch mehr von Betrachtungen gebildet hat.“

Wurtz¹⁾ hatte bereits gezeigt, daß sich der Aldehyd nicht mit Zink und verdünnter Schwefelsäure, wohl aber mit Natriumamalgam zu Aethylalkohol reduzieren läßt; daneben beobachtete er das Auftreten einer kleinen Menge eines wie Acetaldehyd riechenden und schmeckenden Körpers. Kekulé wiederholte diesen Versuch und fand neben Alkohol und etwas Crotonaldehyd eine geringe Menge des bei 203.5—204° siedenden *Butylenglykols*.

„Von den zahlreichen der Theorie nach denkbaren Glycolen von der Formel $C_4H_{10}O_2$ kommen hier, da es sich um einen durch Condensation von zwei Aldehydmoleculen entstehenden Körper handelt, nur drei in Betracht, die durch folgende Formeln ausgedrückt werden können:

1. $CH_2(OH)-CH_2-CH_2-CH_2(OH)$.
2. $CH_3-CH(OH)-CH_2-CH_2(OH)$.
3. $CH_3-CH(OH)-CH(OH)-CH_3$.“

Kekulé erörtert zunächst, wie sich diese drei Glycole bei der Oxydation verhalten müßten: Ein Glycol der ersten Formel muß als Endprodukt Bernsteinsäure geben. Ein Glycol der zweiten Formel läßt eine Spaltung in Essigsäure und Oxalsäure erwarten, während nach Formel 3 nur Essigsäure als Zerfallprodukt auftreten muß.

Durch Oxydation seines Butylenglykols mit Salpetersäure erhielt Kekulé viel Essigsäure und Oxalsäure, daneben machten sich Crotonaldehyd und Aldehyd durch den Geruch bemerkbar. Aehnliche Resultate gab die Oxydation mit Chromsäure, nur war dabei keine Oxalsäure aufzufinden.

¹⁾ A. 123, 140 (1862).

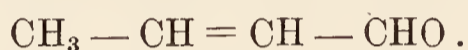
„Da der Crotonaldehyd das dem Butylenglycol am nächsten stehende unter den beobachteten Oxydationsproducten ist, so wurde reiner Crotonaldehyd sowohl mit Salpetersäure als mit Chromsäure oxydiert. Die Producte waren dieselben wie die aus Butylenglycol.“ Daraus folgert Kekulé: Das Butylenglycol ist offenbar nach der zweiten Formel zusammengesetzt:



„Bei der Oxydation tritt zunächst, und wohl nur durch die Einwirkung der im Oxydationsmittel enthaltenen Säure, Wasser aus; dadurch treten die beiden inneren Kohlenstoffatome in dichtere Bindung und es entsteht Crotonalkohol

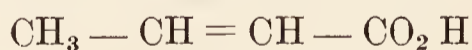


welcher sofort weiter zu Crotonaldehyd oxydiert wird:



„Jetzt sind die dichter gebundenen und wasserstoffärmeren Kohlenstoffatome der Oxydation zuerst ausgesetzt. An beide tritt, indem sich die dichtere Bindung völlig löst, Sauerstoff. Die eine (nach vorn geschriebene) Hälfte des in Bruchstücke zerfallenden Molecüls bildet Acetaldehyd, der sich zum größten Theil weiter oxydiert. Die andere Hälfte liefert zunächst einen Aldehyd der Oxalsäure, aus welchem durch weitere Oxydation direct Oxalsäure gebildet wird, die dann ihrerseits, wenigstens bei Anwendung von Chromsäure, sogleich weiter zerfällt.

„Wenn die oben gemachte Annahme richtig ist, wenn also dichter gebundene Kohlenstoffatome bei Anwendung von Salpetersäure und von Chromsäure als Oxydationsmittel zuerst der Oxydation ausgesetzt sind; und wenn der Acetaldehyd wirklich das Oxydationsproduct der Gruppe $\text{CH}_3 - \text{CH} =$ ist, so muß natürlich auch die Crotonsäure selbst



bei der Oxydation Aldehyd und Essigsäure, und bei Anwendung von Salpetersäure auch Oxalsäure liefern. Der Versuch hat diese Vermuthung in der That bestätigt.“

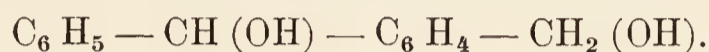
Die Oxydation des Crotonaldehyds und der Crotonsäure führte daher für die Konstitution zu demselben Schluß, wie das Schmelzen der Crotonsäure mit Kalihydrat. „Wenn überhaupt aus derartigen Spaltungen Schlüsse auf die Constitution der zersetzten Substanzen gezogen werden

dürfen, so wird man in dem vorliegenden Fall, wo verschiedenartige Agentien eine Spaltung an derselben Stelle hervorrufen, gewiß die Ansicht für berechtigt halten, die doppelte Bindung fände zwischen den beiden mittleren Kohlenstoffatomen statt.“

„Wenn man nun, gestützt auf die mitgetheilten Versuche, für das aus Aldehyd entstehende Butylenglycol die Formel:



annehmen will, so wird man sich wohl veranlaßt sehen, für das unter ganz ähnlichen Bedingungen aus dem Benzaldehyd entstehende Hydrobenzoïn einen ähnlichen Mechanismus der Bildung und eine ähnliche Constitution anzunehmen. Das Hydrobenzoïn wäre dann aufzufassen als:



„Es erschiene als Abkömmling des interessanten, von Zincke¹⁾ vor einiger Zeit entdeckten Kohlenwasserstoffs, des Benzyltoluols



oder vielleicht als Abkömmling einer mit diesem Benzyltoluol isomeren Substanz, in welcher die an die Gruppe C_6H_4 angelagerten Reste sich in relativ verschiedener Stellung befinden²⁾.

„Hätten die mit dem Butylenglycol angestellten Versuche für diesen Körper zu der Formel



geführt, so würde man darin eine Stütze für die von Grimaux³⁾ und von mir⁴⁾ vor längerer Zeit für das Hydrobenzoïn vorgeschlagene Formel



gefunden haben“.

Allein die Voraussetzung Kekulés, daß es sich bei der Bildung des Butylenglykols aus Acetaldehyd mittels Natriumamalgam um einen „ähnlichen Mechanismus der Bildung handelt, wie bei der Bildung des Hydrobenzoïns aus Benzaldehyd“, war nicht zutreffend. Denn die Bildung des Butylenglykols aus Acetaldehyd erfolgte in zwei Phasen; erst bildet sich unter dem Einfluß der Natronlauge aus Acetaldehyd durch Kondensation der β -Oxybuttersäurealdehyd, der dann zu dem Butylenglykol reduziert wird. Dagegen lagern sich bei der Entstehung des

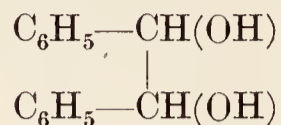
¹⁾ A. 161, 93 (1871).

²⁾ B. 4, 838 (1871).

³⁾ B. 2, 280 (1869).

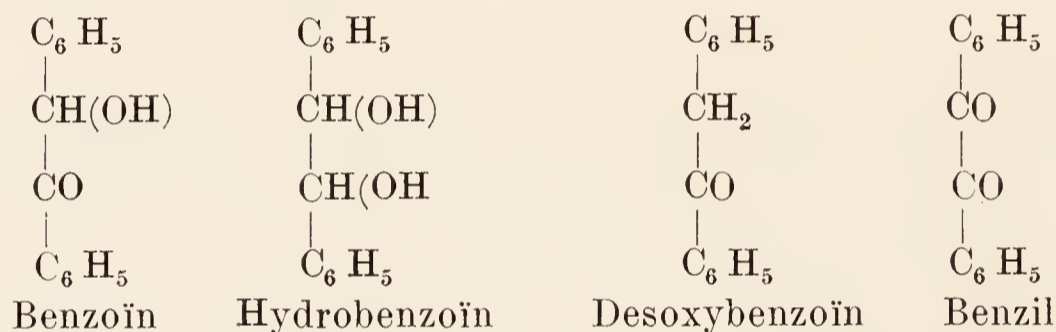
⁴⁾ B. 2, 610 (1869); Band II, 846.

Hydrobenzoins aus Benzaldehyd mit Zink und Schwefelsäure die Radikale $C_6H_5-CH(OH)$ aneinander, um so das Glykol



zu bilden. Ihr Analogon hat die Hydrobenzoinbildung in der Entstehung des Pinakons oder Tetramethyläthylenglykols bei der Reduktion des Acetons.

Die richtige Formel für das Hydrobenzoïn hatten 1869 *Grimaux* und bald darauf *Kekulé* zuerst bevorzugt. Daß sie richtig sei, zeigte 1873 *Bronislaus Radziszewski*¹⁾ durch den Nachweis der Konstitution des Desoxybenzoins, in dem er das Benzylphenylketon erkannte; er hatte es dargestellt durch Erhitzen eines Gemisches von benzoësaurem und phenyllessigsäurem Calcium. Demgemäß stellte er folgende Konstitutionsformeln für die mit dem Desoxybenzoïn genetisch verknüpften Substanzen auf:



Wenn auch *Ad. Wurtz*, der, wie erwähnt, den Acetaldehyd zuerst mit Natrium reduziert hatte, dabei die Bildung von *Kekulé's* Butylenglykol entgangen war, so gelang ihm etwas später²⁾ die Kondensation des Acetaldehyds mit wässriger Salzsäure zu dem Aldehyd, der dem Butylenglykol entsprach. Das neue Kondensationsprodukt war eine Substanz, die einer besonderen Körperklasse angehörte, sie war zugleich Alkohol und Aldehyd. *Wurtz* gab ihr deshalb den Namen *Aldol*. Durch diesen glücklich gewählten Namen, der sich dem Gedächtnis leicht einprägte und für die Kondensationsart, nach der der β -Oxybuttersäurealdehyd entsteht, später geradezu zum Klassennamen geworden ist, trat *Kekulé's* frühere Entdeckung des Butylenglykols³⁾,

¹⁾ B. 6, 489 (1873); 8, 757 (1875).

²⁾ Bull. soc. chim. [2] 17, 289, Séance du 5 Avril 1872: „pour prendre date; 436; 18, 146. 19 Juillet 1872; C. r. 74, 1361 (1872).

³⁾ B. 5, 56 (1872); Butylenglykol, ein neues Condensationsproduct des Aldehyds, eingegangen am 3. Februar; in Heft 2, ausgegeben am 12. Febr.; Band II, 645. A. 162, 309 (1872); Condensation von Aldehyd unter Wasserstoffaufnahme, eingelaufen 14. März 1872, in Heft II und III, ausgegeben 25. April 1872; Band II, 705.

bei der doch das Aldol das primäre Produkt war, allmählich ganz in den Hintergrund; W u r t z führte sie in seinen ersten Abhandlungen über Aldol nicht an, wohl aber teilt er in seiner nächsten eingehenderen Abhandlung¹⁾ mit, das Aldol gehe mit Natriumamalgam reduziert in Kekulés Butylenglykol über.

Auch W u r t z knüpft an die Aldolbildungen Betrachtungen an über die Rolle, welche derartige Kondensationsreaktionen bei der Vegetation, bei der Erzeugung gewisser Stoffe in den Pflanzen, wahrscheinlich spielen. Der Methylaldehyd — Formaldehyd — könne in der Tat durch teilweise Reduktion der Kohlensäure entstehen



und mehrere Moleküle könnten, sich in ähnlicher Weise wie der Acetaldehyd kondensierend, Substanzen hervorbringen, die mehrere Mal Alkohol und einmal Aldehyd sind. In den Kohlehydraten lägen solche Verbindungen vor.

Wir gehen auf den Schluß von Kekulés bedeutender Arbeit ein. Durch seine sorgfältigen Versuche hatte er gezeigt, „daß Oxydationsversuche mit Salpetersäure und auch mit Chromsäure in ganz ähnlicher Weise zur Ermittlung der Constitution der sogenannten wasserstoffärmeren Verbindungen benutzt werden können, wie die schon seit längerer Zeit gebräuchlichen Schmelzversuche mit Kalihydrat“. Er setzt dann auseinander, worin der kennzeichnende Unterschied in der Wirkungsweise der beiden Agentien besteht. „Salpetersäure und Chromsäure sind wahre Oxydationsmittel. Sie bewirken Spaltung durch Sauerstoffzufuhr. Die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome werden durch Sauerstoff gesprengt.

„Das schmelzende Kalihydrat ist kein eigentliches Oxydationsmittel; es wirkt vielmehr als Säure bildendes, aber gleichzeitig Wasserstoff zuführendes Agens. Seine Wirkung auf Körper mit doppelter Kohlenstoffbindung ist ganz ähnlicher Art, wie die Wirkung des Kalihydrats auf Cyanide.“

Er hatte die Ueberzeugung gewonnen, daß bei der Umwandlung des

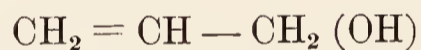
¹⁾ Bull. soc. chim. [2] 20, 183 (1873); C. r. 76, 1165 (1873).



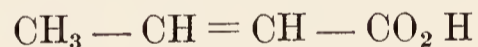
Abb. 97. Albert Rinne. 1890.
A. K.-Z.

Allylcyanids in feste Croton-
säure eine Verschiebung der
doppelten Bindung des Allyls
nach der Mitte des Moleküls
stattfindet. „Tollens und
Rinne werden die Berechti-
gung dieser Schlüsse zugeben;
denn wenn aus der Betrachtung,
daß aus dem Allylkohol bei
Oxydation mit Chromsäure
keine Essigsäure entsteht, ge-
schlossen werden darf, der Al-
lylkohol enthalte sicher nicht
die Methylgruppe; so wird man
andererseits aus der Thatsache,
daß der Crotonaldehyd bei der
Oxydation Essigsäure liefert, den
Schluß ziehen müssen, in ihm sei
sicher die Methylgruppe enthal-
ten.

„Jetzt handelt es sich also darum, zu erklären, in welcher Weise aus
dem nach der Formel



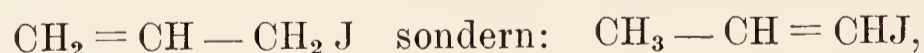
constitutirten Allylkohol die nach der Formel



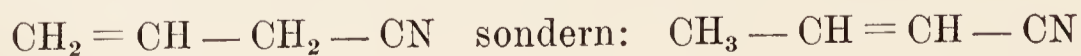
zusammengesetzte Crotonsäure gebildet wird. Die Versuchung, zu der
so bequemen und so beliebt gewordenen Hypothese der sogenannten
molecularen Umlagerung seine Zuflucht zu nehmen, ist groß. Aber durch
diese Annahme ist Nichts erklärt, so lange nicht nachgewiesen oder
wenigstens wahrscheinlich gemacht wird, wo und wie diese Umlage-
rung stattfindet.“

Danach wirft Kekulé folgende Fragen auf:

„Ist schon das aus dem Allylkohol dargestellte Jodid nicht mehr



oder findet die Umlagerung erst bei der Bildung des Cyanids statt, so
daß aus dem ersten Jodid nicht die Cyanverbindung:



gebildet wird? Oder soll endlich angenommen werden, die innere Structur sei von dem Alkohol bis zu dem Cyanid dieselbe geblieben, aber das nach der ersten Formel constituirte Cyanid liefere bei seiner Zersetzung die dem zweiten Cyanid entsprechende Säure.“

Er setzt dann auseinander, daß und wie vielleicht am ersten eine Umlagerung bei der Bildung des Jodids aus dem Alkohol anzunehmen sei, und schließt seine bedeutungsvolle Abhandlung mit dem Satz: „Versuche, die ich in Gemeinschaft mit Dr. Rinne begonnen habe, bieten alle Aussicht, das Dunkel, welches jetzt in diesem Gegenstand noch herrscht, endgültig aufzuklären.“

Schon am 19. März 1873 ging bei den „Berichten“ die Abhandlung von Aug. Kekulé und A. Rinne¹⁾: „*Ueber die Constitution der Allylverbindungen*“²⁾ ein, die ich erörtern muß, ehe ich die weitere Entwicklung des von Kekulé ermittelten Gesetzes der Kondensation des Acetaldehydes und die Erfolge auf dem von ihm zuerst angebahnten Weg zur Ringsynthese von Benzolkohlenwasserstoffen darlege.

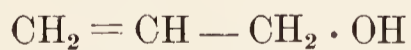
Kekulé und Rinne oxydieren den Allylalkohol mit Chromsäure und bestätigen die von Rinne und Tollens gemachten Beobachtungen. „Schon in der Kälte macht sich der Geruch nach Acrolein bemerkbar, und es entweicht Kohlensäure. Destillirt man nach einiger Zeit ab, so kann im Destillat leicht Ameisensäure nachgewiesen werden. Essigsäure wird nicht gebildet. Beim Behandeln des Allylalkohols mit Salpetersäure zeigt sich kein Geruch nach Acrolein; im Destillat ist Ameisensäure, aber keine Essigsäure; im Rückstand viel Oxalsäure.

„Allyljodid verhält sich ebenso.

„Wird Allylcyanid und Chromsäure oxydirt, so tritt sofort der Geruch nach Essigsäure auf, und das Destillat besteht aus fast reiner Essigsäure.

„Von Salpetersäure wird das Allylcyanid schon in der Kälte leicht angegriffen.“ Es entstehen Oxalsäure und Essigsäure.

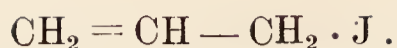
„Diese Versuche bestätigen von Neuem die Ansicht, daß der Allylalkohol nach der Formel:



constituirt ist. Sie zeigen, daß das Allyljodid in seiner Structur dem Allylalkohol entspricht:

¹⁾ Albert Rinne war vom Sommersemester 1871 bis Ende Wintersemester 1874/75 Vorlesungsassistent am chemischen Institut der Bonner Universität.

²⁾ B. 6, 386 (1873); Band II, 716.



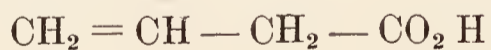
„Sie lehren aber weiter, daß das Allylcyanid die doppelte Bindung zwischen den mittleren Kohlenstoffatomen enthält, daß es eine dem Crotonaldehyd und der Crotonsäure entsprechende Structur besitzt, und daß es also das wahre Nitril der Crotonsäure ist:



„Die Annahme, das Cyanid entspreche in seiner Structur dem Allylalkohol und dem Allyljodid und es werde bei Einwirkung von Oxydationsmitteln zunächst in Crotonsäure übergeführt, die erst später der Oxydation unterliege, ist nicht wohl zulässig, da das Cyanid, wie oben angegeben, sehr leicht Oxydation erleidet, während die Crotonsäure nur sehr schwer oxydirt wird¹⁾. Man darf es also wohl als feststehend betrachten, daß bei der Umwandlung des Allylalkohols in Crotonsäure eine Verschiebung der dichteren Bindung dann stattfindet, wenn man aus dem Jodid in das Cyanid übergeht.“

Der für Kekulé's Art charakteristische Schlußsatz lautet: „Wir leisten darauf Verzicht, ausführliche Betrachtungen über diese Frage anzustellen, wie diese Umlagerung vielleicht gedeutet werden kann. Wer sich je mit derartigen Speculationen beschäftigt hat, weiß, daß es bei einiger Phantasie leicht ist, selbst für noch wenig erforschte Vorgänge mehr oder weniger plausible Vorstellungen zu ersinnen; aber da in neuester Zeit die Veröffentlichung von thatsächlich noch nicht begründeten Betrachtungen nur allzu beliebt geworden ist, so ziehen wir unsererseits Enthaltensamkeit vor.“

In der Entstehung der festen Crotonsäure aus Allylcyanid war Kekulé auf eine jener merkwürdigen intramolekularen Verschiebungen der doppelten Bindung gestoßen, die stets die Führung von Konstitutionsbeweisen erschweren. Seitdem ist die mit der festen Crotonsäure strukturisomere Vinylessigsäure



durch Arbeiten von W. Ssemenoff²⁾, Joh. Wislicenus³⁾, Fr. Fichter und Albert Krafft⁴⁾, Fr. Fichter und Ferd. Sonneborn⁵⁾ bekannt geworden. Die letzteren Forscher stellten 1902 fest, daß sich die Vinylessigsäure beim Behandeln mit Mineralsäuren

¹⁾ A. 162, 315 (1872).

²⁾ C. 1899, II 28.

⁴⁾ B. 32, 2799 (1899).

³⁾ B. 32, 2047 (1899).

⁵⁾ B. 35, 938 (1902).

leicht in feste Crotonsäure umlagert und daß sie beim Kochen mit Natronlauge in geringer Menge feste Crotonsäure, in überwiegender Menge β -Oxybuttersäure gibt. Das Allylcyanid ist das Nitril der Vinyl-essigsäure, es geht, wie K a r l v o n A u w e r s bewies ¹⁾, schon bei gewöhnlicher Temperatur in Berührung mit Alkalilauge in Crotonsäurenitril über, eine Bindungsverschiebung, die sich spektrochemisch un-
schwer verfolgen läßt.

Mit der Erkenntnis des Gesetzes, nach dem die Kondensation des Aldehyds zu Crotonaldehyd erfolgt, hatte Kekulé der kernsynthetischen organischen Chemie ein unabsehbares Gebiet von größter Bedeutung erschlossen. Ich werde den darauf erreichten Erfolgen hier insoweit nachgehen, als es zum Verständnis der Reaktionen nötig ist, durch die man das von Kekulé gesteckte Ziel, *Die schrittweise Synthese des Benzolkerns* erreicht hat.

Wie weiter oben berichtet, hatte Kekulé selbst bereits den Valeraldid, ein unschwer zugängliches Glied der homologen Reihe der gesättigten Fettsäurealdehyde, und ferner ein Gemisch von Valeraldid mit Acetaldehyd der Kondensation durch Salzsäure unterworfen. Da jedoch damals sofort sowohl Riban als auch Borodin die Kondensation des Valeraldid in Angriff genommen hatten, gab Kekulé seine Versuche auf und hat sich auch später den Aldehydkondensationen nicht wieder zugewendet.

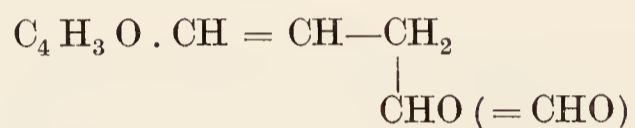
Schon früher als Kekulé hatte bekanntlich A. d. Lieben in seiner Abhandlung „*Ueber die Einwirkung schwacher Affinitäten auf Aldehyd*,“ gezeigt, daß Salze, wie Natriumacetat, Natriumformiat, Seignette-Salz den Aldehyd zu kondensieren vermögen. Allein erst Kekulé, der auch die Versuche von Lieben wiederholte, bewies, daß Liebens sog. Aldehydäther $(C_2H_3)_2O$ in der Tat Crotonsäurealdehyd war. Im Jahre 1879 nahm Lieben, im Verein mit seinem Schüler S. Zeisel, die Untersuchung des Crotonaldehyds und seiner Homologen ²⁾ wieder auf. Es gelang ihnen, durch Einwirkung von Natriumacetatlösung auf Propionaldehyd ein dem Crotonaldehyd homologes Kondensationsprodukt $C_6H_{10}O$ zu erhalten, sowie ein gemischtes, vom Acet- und Propionaldehyd zugleich abstammendes Kondensationsprodukt, das wahrschein-

¹⁾ B. 56, 1172 (1923), enthält auch eingehende Angaben über die zahlreichen Arbeiten anderer Forscher über Allylcyanid und Crotonsäure-nitril.

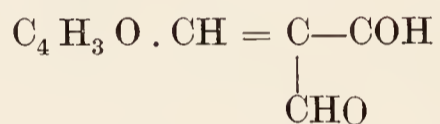
²⁾ B. 12, 570 (1879).

lich der Formel C_5H_8O entsprechen dürfte. Zunächst untersuchten Lieben und Zeisel aufs Genaueste die Umwandlungsprodukte des Crotonaldehyds¹⁾.

Mittlerweile entdeckte Claisen 1881 im Bonner chemischen Institut, daß sich Aldehyde leicht mit Acetessigester und mit Malonsäureester durch Salzsäure kondensieren²⁾ lassen, Versuche, die ihn veranlaßten, im Verein mit seinem Schüler Alexander Claparède, einem Genfer, Aceton und Mesityloxyd mit Benzaldehyd durch Salzsäure zu kondensieren³⁾. Das Studium der gemischten Aldehydkondensationen unterließen sie, weil schon J. Gustav Schmidt⁴⁾ bei Victor Meyer in Zürich mit Versuchen in dieser Richtung beschäftigt war; er hatte Furfurol und Aldehyd mit verdünnter Natronlauge kondensiert. Schmidt dehnte dann diese Versuche auf Gemische von Furfurol mit Propylaldehyd aus und erhielt einen Furfurcrotonaldehyd⁵⁾, für den er der Formel



den Vorzug gibt vor der Formel



In einer dritten Abhandlung teilt Schmidt⁶⁾ seine Erfahrungen bei der Kondensation des Furfurols mit Aceton und des Bittermandelöls mit Aceton bei Gegenwart von Alkalilauge mit. Dagegen wendet sich Claisen⁷⁾, stellt die Irrtümer in der letzten Abhandlung von Schmidt richtig und weist auf folgende Schlußfolgerung aus seinen Beobachtungen hin, „daß nur in solche Methyl- (und wahrscheinlich auch Methylen-)gruppen, die direct mit Carbonyl verbunden sind, Aldehydreste eintreten können, daß also die Anzahl der in ein Keton einführbaren Aldehydradicale im Allgemeinen der Anzahl solcher, an Carbonyl gebundenen Methyl- und Methylengruppen des betreffenden Ketons entspricht“. Dazu die Anmerkung: „Aehnliches gilt vielleicht auch für die Condensation der Aldehyde mit Aldehyden.“ Dem entsprechend würde dem aus Furfurol und Propylaldehyd entstehenden Produkt die Formel

1) M. 1, 818 (1880).

2) B. 14, 345 (1881).

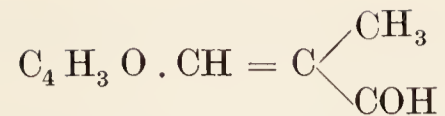
4) B. 13, 2342 (1880).

6) B. 14, 1459 (1881).

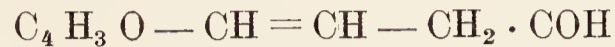
3) B. 14, 349 (1881).

5) B. 14, 575 (1881).

7) B. 14, 2468 (1881).

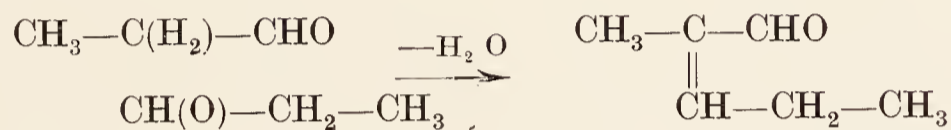


und nicht die von Schmidt für wahrscheinlicher erachtete

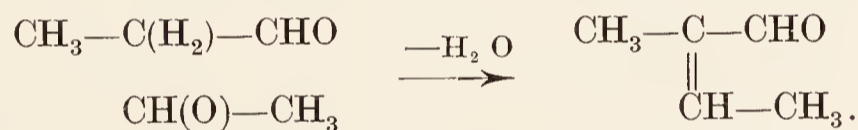


zukommen. Bald darauf hat Conrad¹⁾ nachgewiesen, daß bei der Kondensation von Benzaldehyd mit Fettsäuren (Perkin'sche Reaktion) der Benzylidenrest immer in die mit Carboxyl direkt verbundene Methylengruppe eintritt.

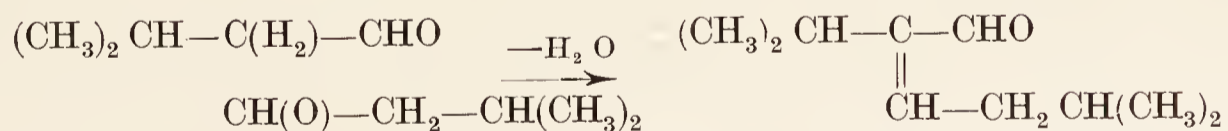
Zwei Jahre später beweisen Lieben und Zeisel²⁾, daß das Produkt der Kondensation von Propionaldehyd mittels Natriumacetat *α-Methyl-β-äthyl-acrolein*



ist, also war die Kondensation so verlaufen, wie es Claisen vorausgesehen hatte. In ihrer dritten Abhandlung über die Kondensation der Aldehyde stellen Lieben und Zeisel³⁾ fest, daß bei der Kondensation von Propionaldehyd mit Acetaldehyd durch Natriumacetat das *α,β-Dimethylacrolein*, der *Tiglinaldehyd* entsteht.



Im *α-Methyl-β-äthyl-acrolein* war die eine Substanz bekannt geworden, von der aus Ph. Barbier und L. Bouveault⁴⁾ 1895 die schrittweise Synthese des Benzolkerns gelang. Die andere Verbindung, ebenfalls ein dialkyliertes Acrolein, hatte bereits Kekulé unter Händen; es ist das Produkt der Kondensation des Valeraldids zu *α-Isopropyl-β-isobutyl-acrolein*, das Ph. Barbier und L. Bouveault genauer untersuchten:



Aus diesen beiden dialkylierten Acroleinen stellten Ph. Barbier und L. Bouveault durch Kondensation mit Aceton zwei Diolefin-methylketone dar, deren Namen ich von der Sorbinsäure ableiten will: *α-Methyl-β-äthyl-acrolein* und Aceton gaben

¹⁾ A. 204, 183 (1883).

²⁾ M. 4, 10 (1883).

³⁾ M. 7, 53 (1886).

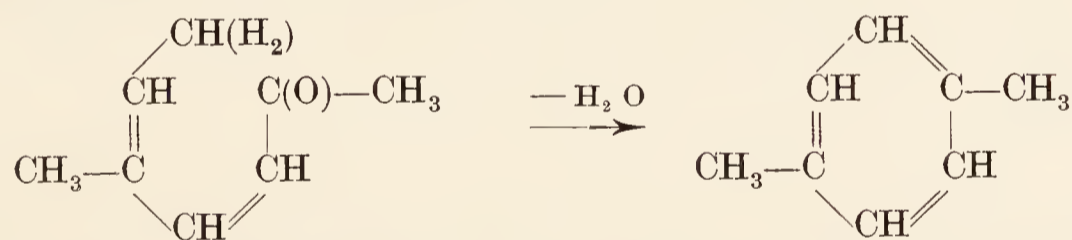
⁴⁾ C. r. 120, 1420 (1895); B. 28, R. 608.

muß Benzol oder wenigstens ein Kohlenwasserstoff von der Formel des Benzols erhalten werden. Ist dieser Kohlenwasserstoff wirklich Benzol, so ist die von mir vorgeschlagene Benzolformel zwar nicht absolut bewiesen, aber doch wenigstens sehr wahrscheinlich.“

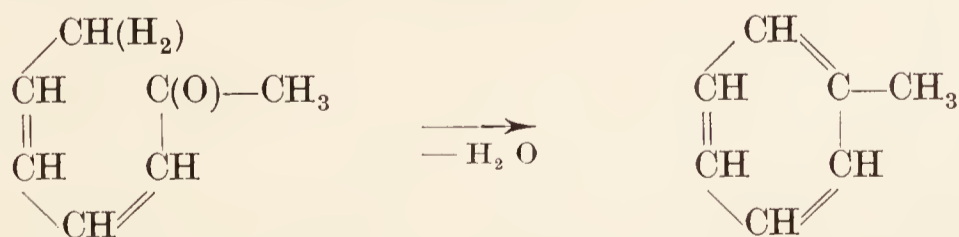
Nun hat Kekulé unter den früheren Kondensationsprodukten des Aldehyds mittels Chlorzink ein bei 172° siedendes Oel¹⁾ aufgefunden, „dessen Analysen Zahlen gab, die sich der Formel C₆H₈O nähern. . . Kocht man das Oel mit Wasser und Silberoxyd, so bildet es ein kristallisierbares, in kaltem Wasser sehr schwer lösliches Silbersalz, dessen Silbergehalt annähernd der Formel C₆H₇AgO₂ entspricht . . . Alle Versuche, aus diesem Oel durch Wasserentziehung Benzol zu gewinnen, blieben ohne Erfolg.“

Setzen wir einmal voraus, Kekulé habe in dem bei 172° siedenden Oel den Sorbinaldehyd in Händen gehabt, was gar nicht unwahrscheinlich ist, wäre es ihm dann möglich gewesen, daraus Benzol darzustellen?

Auf diese Frage geben Versuche eine verneinende Antwort, die 1907 Hans Meerwein²⁾ im Bonner chemischen Institut ausführte und in seiner Abhandlung „Condensationsreactionen α,β -ungesättigter Aldehyde, Benzolringbildungen“ beschrieb. Er weist zunächst darauf hin, daß Dautwitz³⁾ vergebens versucht habe, aus dem Produkt der Kondensation von Tiglinaldehyd oder $\alpha\beta$ -Dimethyl-acrolein mit Aceton durch Abspaltung von Wasser p-Xylol zu erhalten:



Meerwein stellte dann aus Crotonaldehyd und Aceton durch Kondensation mit verdünnter Natronlauge das *Sorbinsäure-methylketon* dar. „Dieses Keton hätte seiner Konstitution nach unter dem Einfluß wasserentziehender Mittel *Toluol* liefern sollen:

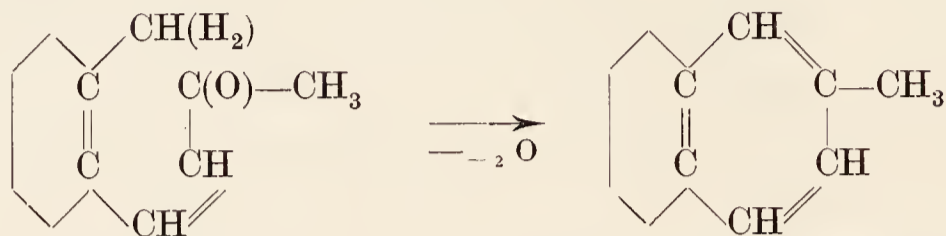


¹⁾ Vgl.: M. 29, 591 (1908): S. Zeisel und Béla von Bittó; C. r. 166, 632 (1918): Paul Sabatier und Georges Gaudion.

²⁾ A. 358, 71 (1907). ³⁾ M. 27, 773 (1906).

„Trotz vielfacher Versuche durch Erwärmen mit Chlorzink, Kaliumsulfat und Phosphorpentoxyd konnte jedoch bislang eine Wasserabspaltung nicht erzielt werden.

„Ebenso wenig gelang die Bildung eines Methylnaphthalins aus dem *o*-Tolylidenaceton



das wegen seines ähnlichen Baues in den Bereich der Untersuchung gezogen wurde.“ Dagegen waren *Barbier* und *Bouveault* bei den analogen Kondensationsprodukten aus α -Methyl- β -äthyl-acrolein, sowie aus α -Isopropyl- β -isobutyl-acrolein durch Wasserentziehung zu den Benzolkohlenwasserstoffen Pseudocumol oder 1,2,4-Trimethylbenzol und mit noch besserer Ausbeute zu 2,4-Diisopropyltoluol oder 1-Methyl-2,4-isopropylbenzol gelangt.

Meerwein zieht aus diesen Tatsachen folgende Schlüsse: „Es scheinen danach die substituierenden Radicale die Ringschließung in ähnlicher Weise zu begünstigen, wie dies bei der Anhydridbildung zweibasischer Säuren und der Lactonbildung von γ - und δ -Oxysäuren beobachtet worden ist¹⁾.“ Selbst wenn *Kekulé* die Darstellung des Sorbinaldehyds geglückt wäre, „so erscheint nach den vorliegenden Untersuchungen eine Ueberführbarkeit dieses Aldehydes in Benzol recht unwahrscheinlich“.

Von der Besprechung des Versuches *Kekulé's*, seine Benzolformel durch schrittweise Kernsynthese experimentell zu begründen, gehen wir zu den Untersuchungen über, die er unternahm, um mit seiner Benzolformel unvereinbare Betrachtungen experimentell zu widerlegen.

Schon weiter oben hatte ich mitzuteilen, daß man die dem Satze der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome des Benzols widersprechende Isomerie der Salylsäure mit der Benzoësäure und die Existenz eines mit dem Pentachlorbenzol isomeren zweiten Pentachlorbenzols als Irrtümer erkannt hatte.

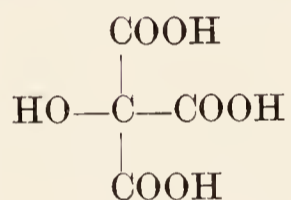
Dem Satze der Gleichwertigkeit der sechs Wasserstoffatome genügt auch die Prismenformel *Ladenburg's*, in der jedes der Kohlenstoff-

¹⁾ B. 23, 620 (1890).

atome einfach gebunden ist. Als es dagegen *Ladenburg*¹⁾ gelungen war, die Gleichwertigkeit der drei Wasserstoffatome des Mesitylens experimentell zu beweisen, erkannte er, daß eine von der Prismenformel des Benzols abgeleitete Formel des Mesitylens, die diese Bedingung erfüllt, sich nicht mit der Erkenntnis der Konstitution der Oxydationsprodukte des Mesitylens verträgt.

„Kekulé's Sechseck“ — sagt *Ladenburg* — „wird dadurch an Terrain gewinnen, wenn auch der Vorwurf, daß diese Formel mehr als 3 isomere Bisubstitutionsderivate zulasse, noch immer bestehen bleibt.“

Damit verstummte der Streit um die Konstitution des Benzols und vor allem schien die Prismenformel endgültig erledigt zu sein. Bis 1879 *M. Gruber*²⁾, ein Schüler von *Barth*³⁾, beim Behandeln der Protocatechu- oder 2,4-Dioxybenzoësäure mit salpetriger Säure in ätherischer Lösung eine Säure erhalten hatte, gekennzeichnet durch ein sehr schwer lösliches Natriumsalz, die er als *Carboxytartronsäure* ansprach und ihr die Formel



zuschrieb, weil sie leicht in Kohlensäure und Tartronsäure zerfiel. Dieselbe Säure erhielten auf ähnliche Weise 1880 *Barth*⁴⁾ aus Brenzcatechin und 1882 *Herzig*⁵⁾ aus Guajacol. In der Bildung der Carboxytartronsäure aus den genannten Benzolderivaten sah *Barth* einen experimentellen Beweis für die Prismenformel des Benzols.

In der Einleitung zu diesem Abschnitte setzte ich bereits auseinander, daß es Kekulé gelang, zu zeigen, die Carboxytartronsäure sei Dioxyweinsäure, und daß er die Aufklärung der Konstitution der Carboxytartronsäure zum Anlaß nehmen wollte, um *Kolbes* unablässige und immer gehässiger werdende Angriffe endlich zurückzuweisen. Zu

¹⁾ B. 7, 1133 (1874); vgl. *J. H. van't Hoff*: Die *Ladenburg*'sche Prismenformel: B. 9, 1881 (1876).

²⁾ Sitzungsber. d. Wien. Acad. 79, II, S. 119 (1879); B. 12, 514 (1879).

³⁾ *Ludwig Barth von Barthenau*, geb. 17. Jan. 1839 zu Roveredo, Schüler von *Hlasiwetz*, 1867 Prof. d. Chemie in Innsbruck, 1876 Prof. d. Chemie in Wien, wo er am 3. Aug. 1890 starb. Vgl. *Pogg. Hdw.* III, 70; Nachruf mit Bild: B. 24, R. 1089—1115 von *C. Senhofer* und *G. Goldschmidt*.

⁴⁾ M. 1, 869 (1880). ⁵⁾ M. 3, 825 (1882).

diesem Zweck verfaßte Kekulé folgende drei miteinander im Zusammenhang stehende Abhandlungen:

Zur Geschichte der Benzoltheorie.

Zur Geschichte der Valenztheorie.

Die Carboxytartronsäure und ihre Bedeutung für das Benzol.

Wie ebenfalls früher erwähnt, zog Kekulé auf den dringenden Rat seines Freundes J. Volhard, des damaligen geschäftsführenden Schriftleiters der Annalen, die beiden polemischen Teile zurück und entnahm der ersten Abhandlung den Anfang als Einleitung für die dritte Abhandlung, die bei ihrem Erscheinen in den Annalen unter den Fachgenossen berechtigtes Aufsehen erregte. Die beiden ersten Abhandlungen und den historisch-chemischen Teil der dritten Abhandlung werde ich nach der hinterlassenen ursprünglichen Fassung und in der ursprünglichen Reihenfolge wiedergeben.

„Zur Geschichte der Benzoltheorie.

„Als ich vor mehr als 18 Jahren meine Ansichten über die Constitution der aromatischen Verbindungen zuerst veröffentlichte¹⁾, hielt ich es für geeignet auch die Vorstellung mitzutheilen, die ich damals in Betreff der Constitution des Benzols selbst für die wahrscheinlichste hielt. Ich sagte damals (l. c. pag. 99): l'hypothèse la plus simple que l'on puisse faire à ce sujet est la suivante, etc. Wie man sieht, war ich mir damals schon bewußt, daß die Constitution des Benzols in verschiedener Weise gedeutet werden kann. Von den verschiedenen Vorstellungen wählte ich diejenige aus, die mir die einfachste und dabei zweckmäßigste schien²⁾.

„Seit dieser Zeit sind zahlreiche andere Hypothesen über die Constitution des Benzols veröffentlicht und selbstverständlich ebensoviel Benzolformeln vorgeschlagen worden, denn eine Constitutionsformel ist ja nichts anderes als ein nach bestimmten Grundsätzen geschriebener Ausdruck der Vorstellung, die man sich von der Constitution des Körpers macht.

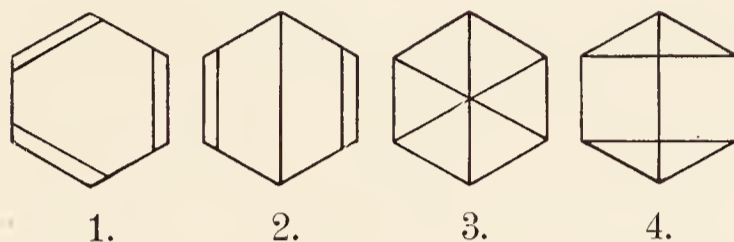
„Die meisten der in Discussion gezogenen Ansichten (Hypothesen) stimmen mit der von mir zuerst mitgetheilten in den hauptsächlichsten Grundgedanken überein. Sie beruhen auf der Valenztheorie und der auf diese begründeten, von mir zuerst ausgesprochenen Vorstellung über die

¹⁾ „Bull. soc. chim. [2] 3, 98 (27. Jan. 1865)“; Band II, 372.

²⁾ „Vgl. diese Annalen 1872, 162, 79“; Band II, 650.

Art der Bindung der die Molecüle zusammensetzenden Atome, einer Ansicht, die man, nach *Butlerows* Vorschlag, jetzt als Structurtheorie zu bezeichnen gewohnt ist. Sie stimmen sämtlich darin überein, daß sie sich sechs vierwerthige Kohlenstoffatome in ringförmiger Bindung denken.

„Die wichtigsten dieser Ansichten¹⁾ werden gewöhnlich durch die folgenden Schemata ausgedrückt:



Die durch die Schemata 2. und 3. ausgedrückten Ansichten können jetzt wohl als widerlegt angesehen werden. Nr. 1, die sogenannte Ringformel oder Sechseckformel, ist der Ausdruck der von mir ursprünglich veröffentlichten Ansicht; das Schema Nr. 4 wird gewöhnlich als „Prismenformel“ bezeichnet.

„Eine andere Gruppe von Vorstellungen über die Constitution des Benzols geht von wesentlich verschiedenen Grundgedanken aus. Die Autoren dieser weiteren Hypothesen sind nicht Anhänger der Valenztheorie, oder sie sind wenigstens Gegner der auf die Valenztheorie begründeten Structurtheorie. Ihre Vorstellungen beruhen auf dem Grundgedanken der Typentheorie, und die Formeln, durch welche diese Vorstellungen ausgedrückt werden, können als typische Benzolformen bezeichnet werden. Hierher gehören die Ansichten von *Kolbe*, von *E. von Meyer*, und die in neuester Zeit ausgesprochene Ansicht von *Mendeleeff*. Eine nähere Beleuchtung dieser Ansichten scheint mir gerade im jetzigen Augenblick zweckmäßig zu sein.

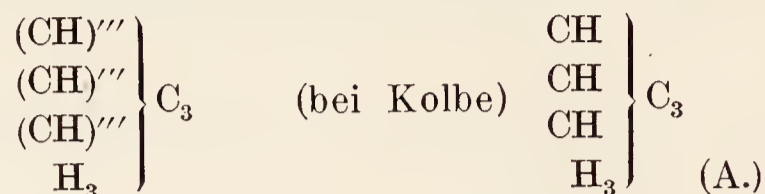
„Die typischen Benzolformeln.“

„In seinem bei Eröffnung des neuen chemischen Laboratoriums in Leipzig am 16. Mai 1868 gehaltenen Vortrag verkündigte *Kolbe*²⁾:

¹⁾ „In Betreff der Geschichte dieser Ansichten vgl. bes. *Kekulé*, diese *Annalen* 1872, **162**, 77 und *Richard Meyer* in *Erlenmeyers* Lehrbuch der organischen Chemie II. Aromatische Verbindungen. S. 85ff.“ 1. Lieferung 1882.

²⁾ „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig (1872), S. 159 und auch: Die Constitution der organischen Kohlenwasserstoffe; ferner: Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie (1881). S. 366.“

„Bei weiterem Nachdenken über diesen Gegenstand“ sei ihm klar geworden, daß das Benzol ebenfalls zu den Polycarbohlen gehört. Es sei zu betrachten als Trimethin-Tricarbol, und die Formel



sei „der rationelle Ausdruck“ seiner Constitution.

„Man sieht direct, daß die ganze Betrachtung auf den Grundgedanken der Typentheorie beruht. Das Benzol leitet sich ab von dem Typus Methan, und zwar von einem verdreifachten Methan, also von einem multiplen Typus. Es ist Trimethan, in welchem das dreiwertige Methin dreimal als Substituent für je drei Wasserstoffatome eingetreten ist.

„Daß diese Vorstellung von der Constitution des Benzols mit den in Betreff der Benzolderivate bekannten Thatsachen sehr wenig in Uebereinstimmung steht, ist schon von verschiedenen Seiten hervorgehoben worden¹⁾. Kolbe läßt dies jedoch nicht als Einwand gegen seine Theorie gelten, er erklärt vielmehr²⁾, es sei nicht eine Schwäche, sondern bis zu einem gewissen Grad der Vorzug einer Hypothese, wenn sie noch der Erweiterung fähig sei und deshalb etwas zu erklären übrig lasse. „Es komme nicht darauf an, daß man alles erkläre, sondern wie man interpretire.“

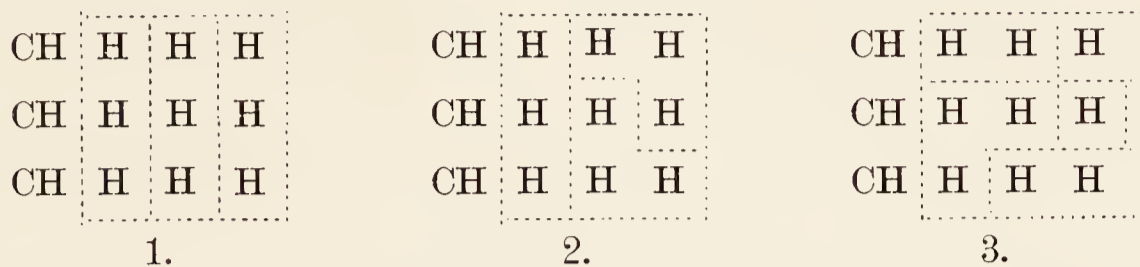
„Ich will auf diesen Gegenstand nicht eingehen, sondern nur darauf aufmerksam machen, daß die Formel von Kolbe unbestimmt ist.

„Nach den Grundgedanken der Typentheorie kann die Verknüpfung von drei Methan-moleculen durch drei dreiwertige Radicale in achterlei Weise stattfinden und es sind also acht isomere Modificationen von Trimethin-Trimethan denkbar. Wenn die Formel eine bestimmte Vorstellung ausdrücken soll, muß also, selbst vom Standpunkt der Typentheorie aus, in irgend einer Weise angegeben werden, welche dieser Möglichkeiten gemeint ist. Berücksichtigt man nun, um den an eine Benzolformel zu stellenden Anforderungen wenigstens einigermaßen zu genügen, nur die Fälle, bei welchen von jedem der drei Methane noch ein

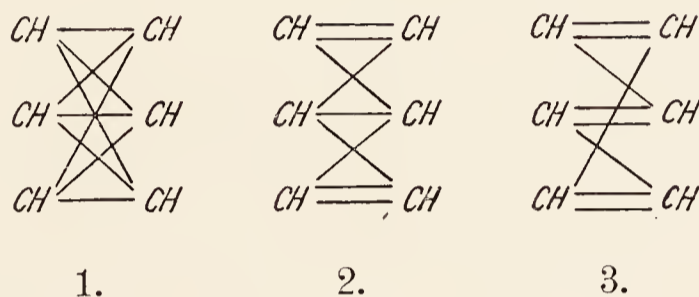
¹⁾ „Vgl. besonders: Lothar Meyer, Die modernen Theorien der Chemie (1880), S. 263; Erlenmeyers Lehrbuch der organischen Chemie, II. Teil: Aromatische Verbindungen von Richard Meyer, S. 87 ff.“ 1. Lieferung 1882.

²⁾ „Das ch. Laborat. der Univ. Leipzig (1872). S. 163.“

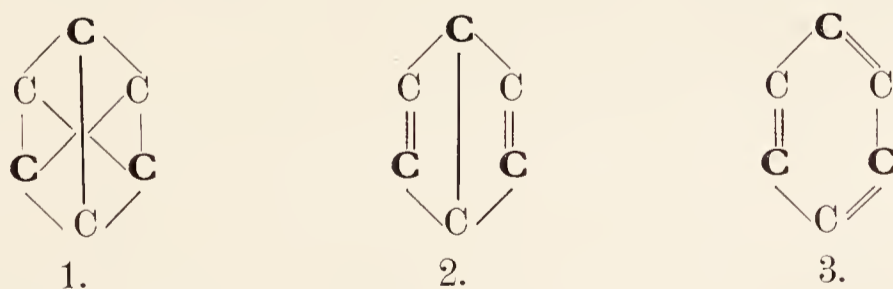
Wasserstoff unersetzt bleibt, so bleiben immer noch drei Möglichkeiten, die man etwa in folgender Weise ausdrücken könnte:



„Statt durch diese Ausdrucksweise darf man wohl auch durch Striche die Art andeuten, wie man sich die Vertretung denkt. Man hat dann:



„Derartige Schemata könnten nun leicht zu der Meinung verleiten, die in die mittleren Zeilen gestellten Atomgruppen seien verschieden von den anderen. Da dieser Gedanke nicht vorliegt, und da es offenbar auf die Stellung ankommt, die man den einzelnen Atomen auf der Ebene des Papiers anweist, so ist es gewiß auch vom Standpunkt der Typentheorie aus zulässig, die drei Kohlenstoffatome der typischen Methane, um ihre Gleichwerthigkeit anzudeuten, in Dreiecksform zu stellen und die Kohlenstoffatome der drei Methine ebenfalls in Dreiecksform so dazwischen zu schieben, daß die sechs Kohlenstoffatome zusammen ein Sechseck bilden. Drückt man dabei die Vertretungen durch Striche aus, so kommt man, wenn man der Uebersichtlichkeit wegen die Wasserstoffatome wegläßt, zu den folgenden Schematen, bei welchen die den Methan-typen zugehörigen Kohlenstoffatome durch fetteren Druck ausgezeichnet sind:



„Diese Schemata sehen genau so aus wie drei der oben mitgetheilten Strukturformeln des Benzols. Nr. 1 fällt mit der s. g. Diagonalformel (Nr. 3) zusammen; Nr. 2 ist in der Form identisch mit der von Dewar

vorgeschlagenen Formel (Nr. 2); Nr. 3 endlich hat ganz das Ansehen der von mir vorgeschlagenen s. g. Sechseckformel¹ (Nr. 1). Die Prismenformel (Nr. 4), oder etwas, was in der Form ihr gleiche, ist in der K o l b e'schen Benzolformel nicht enthalten.

„Fügt man der Definition des Benzols als Trimethin-trimethan, wie dies K o l b e in seiner Eröffnungsrede thut, die Einschränkung bei, es leite sich aus dem Methin-trimethan durch Eintritt von zwei weiteren Methinen ab, so eliminirt man, wenn auch unbewußt, das Schema Nr. 3, aber es bleiben immer noch die Varianten 1 und 2. Nur wenn man das Benzol als dasjenige Trimethin-Trimethan definirt¹), bei welchem jedes der drei Methine drei Wasserstoffatome ersetzt, die den drei verschiedenen Methanen zugehören, gewinnt die K o l b e'sche Typenformel einen wirklich bestimmten Sinn. Sie fällt dann mit der s. g. Diagonalformel zusammen, die jetzt als unhaltbar erkannt ist.

„Ich glaube dabei nochmals betonen zu müssen, daß die Striche dieser Formelbilder vorläufig nur die Art der Vertretung ausdrücken sollen, weiter nichts.

„Worin besteht nun der Unterschied zwischen der K o l b e'schen Benzolformel und den Formeln der Structurtheorie? Er liegt weder in der äußeren Form der Formeln, noch in dem allgemeinen Sinn dessen, was man als rationelle Formel oder als Constitutionsformel bezeichnet. K o l b e's Formeln sind ‚S y m b o l e für die Vorstellung, die sich K o l b e von der Constitution der Verbindungen gebildet hat.‘ Die Formeln derjenigen Chemiker, die K o l b e als Structurchemiker bezeichnet, sind, wie K o l b e sagt, Bilder der Vorstellungen, welche die betreffenden Chemiker sich über die Constitution der Verbindungen gebildet haben. Was ist wohl in diesem Fall für ein Unterschied zwischen ‚Symbol‘ und ‚Bild‘? Der Unterschied liegt also offenbar tiefer; er liegt in den Vorstellungen selbst, welche man durch die Formeln ausdrücken will. Ich komme darauf nachher zurück.

„Obgleich nun K o l b e nicht wenig stolz darauf war, daß er es fertig gebracht hatte²), ‚bloß durch Calculation neuerdings das Benzol zu entfesseln, von seinem Ringe und seinen Ketten zu befreien und als ein Trimethan zu diagnosticiren‘, so scheint diese Ansicht in Betreff des

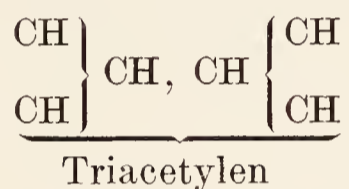
¹) „Vgl. L o t h a r M e y e r. Moderne Theorien, S. 264.“ 4. Auflage.

²) „H. K o l b e. Die Entwicklungsgeschichte der modernen Chemie, Leipzig. Bei J. A. B a r t h, 1881. S. 19“; J. pr. Ch. N. F. 23, 323 (1881).

von allen seinen Banden befreiten Benzols doch wenig haltbar gewesen zu sein.

„In der neuen Auflage von K o l b e 's ausführlichem Hand- und Lehrbuch der organischen Chemie theilt der Bearbeiter, E. v o n M e y e r ¹⁾, in aller Bescheidenheit einen ‚von ihm gemachten Versuch, die Frage nach der chemischen Constitution des Benzols zu lösen, mit, der nicht mehr beansprucht, als eine Hypothese zu sein, mit deren Hülfe eine Vorstellung von der näheren Zusammensetzung des Benzols und seiner Abkömmlinge gewonnen werden soll.‘ Der Autor treibt die Bescheidenheit so weit, daß er die Ansichten von K o l b e und von mir einfach in einer Anmerkung abthut und auf C l a u s , K ö r n e r und L a d e n b u r g nur in Parenthese verweist. Er ist sich eben wohl bewußt, daß es dem Leser eines ‚ausführlichen Hand- und Lehrbuches‘ einzig darauf ankommen kann, die ‚Versuche‘ des Autors kennen zu lernen.

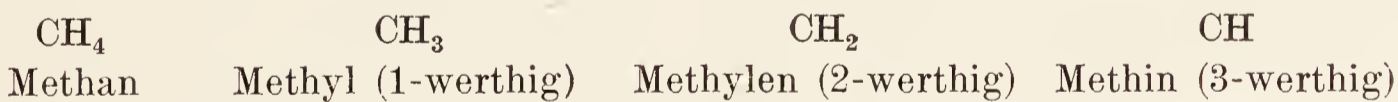
„Nach E. v o n M e y e r ist das Benzol:



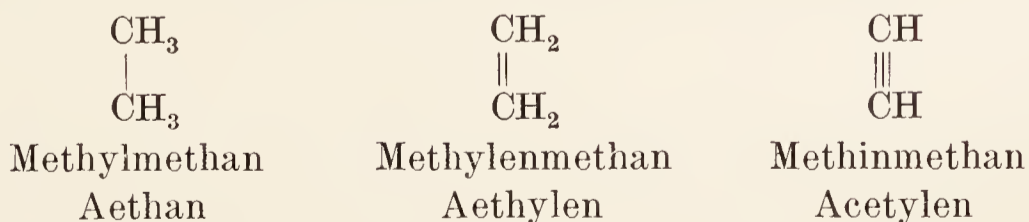
Die Formel ist schon dadurch nicht ganz klar, daß bei zwei Acetylenen die beiden CH-Gruppen durch Klammern vereinigt, bei dem dritten aber durch ein Komma getrennt sind. Sie ist auch sonst nicht direkt verständlich, bedarf vielmehr eines Kommentars, der gerade eine Seite füllt.

„Verfolgt man diese Entwicklung Schritt für Schritt und drückt man dabei, was ja wohl auch hier gestattet ist, die Art der Vertretung durch Striche aus, so kommt man zu Folgendem:

„Aus dem Methan leiten sich ab die Radicale:

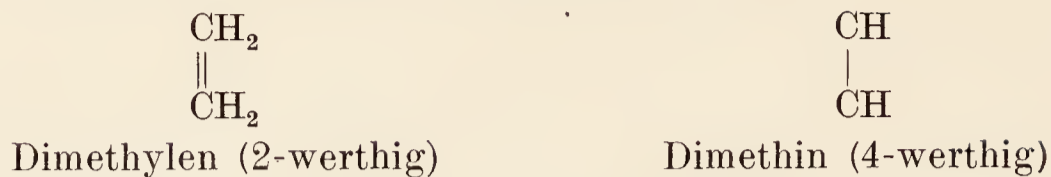


Durch Einführung dieser Radicale in Methan entstehen:

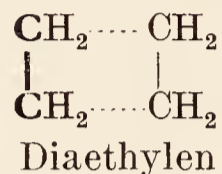


¹⁾ „Ausführliches Lehr- und Handbuch der organischen Chemie von H. K o l b e , Zweite Auflage von E. v o n M e y e r . Bd. II, S. 387 u. ff. (1882).“

Aus dem Aethan leiten sich dann ab die Radicale:

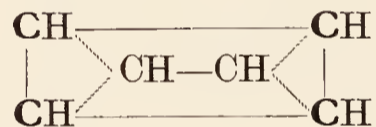


Ersetzt nun das zweiwerthige Dimethylen (Aethylen) je 1 Wasserstoff der beiden Methyle des Methylmethans (Aethans), so resultirt das noch unbekannte:

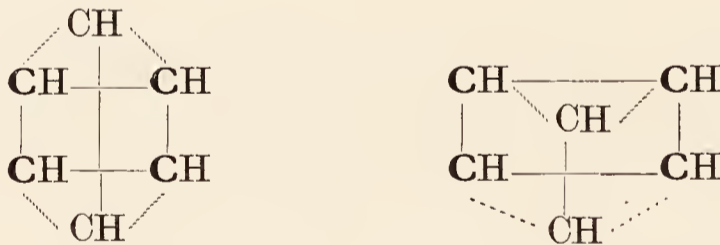


Denkt man sich in diesem vier gleichwerthig fungirende Wasserstoffatome (aus jedem Methylen eins) durch das vierwerthige Dimethin ersetzt, „„so resultirt eine Verbindung, welche vermuthlich mit dem Benzol identisch ist““.

„Setzt man dabei das Dimethin horizontal zwischen die vier Kohlenstoffatome des Diäthylens, so gelangt man zu der v. Meyer'schen Formel:



„Zieht man es aber vor, was ja offenbar auch zulässig ist, das Dimethin vertical einzuschieben, so kommt man, je nach den Dimensionen, die man wählt, zu:

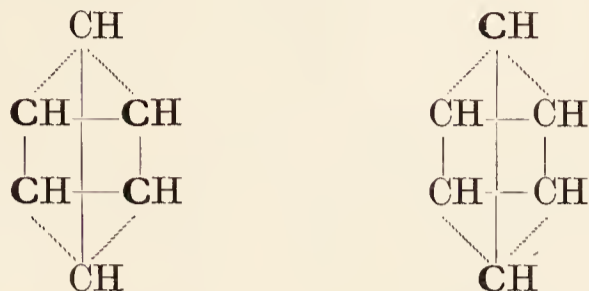


„Dabei sind, zur Erleichterung des Verständnisses, die dem Typus Diäthylen zugehörigen Kohlenstoffatome durch fetten Druck von den Kohlenstoffatomen des Dimethins unterschieden, und es sind, aus demselben Grunde, diejenigen Linien, welche die neue Vertretung andeuten, nur punctiert.

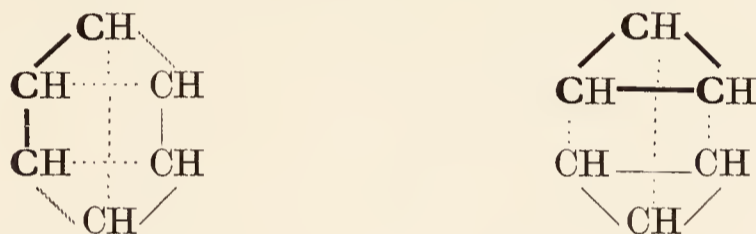
„Auch hier muß besonders betont werden, daß die Striche vorläufig nichts anderes ausdrücken sollen, als die Art der Vertretung.

„Man sieht, die v o n M e y e r'sche Benzolformel fällt wenigstens in der Form mit der sogenannten Prismenformel der Structurchemiker zusammen.

„Zunächst drängen sich nun die folgenden Fragen auf. Darf, nach v o n M e y e r 's Ansicht, die Betrachtung auch umgekehrt werden? Darf man das Benzol auch als Diäthin-Dimethan auffassen? Mit anderen Worten, sind die beiden Formeln:



identisch, oder drücken sie zwei verschiedene Körper aus? Darf man weiter das Benzol auch als ein Propan C_3H_8 auffassen, in welchem 5 Wasserstoffatome in bestimmter Weise durch ein fünfwerthiges Radical C_3H_3 ersetzt sind, oder vielleicht als ein Derivat des Trimethylens C_3H_6 , in welchem drei bestimmte Wasserstoffatome durch ein von demselben C_3H_6 sich ableitendes dreiwertiges Radical C_3H_3 vertreten sind:



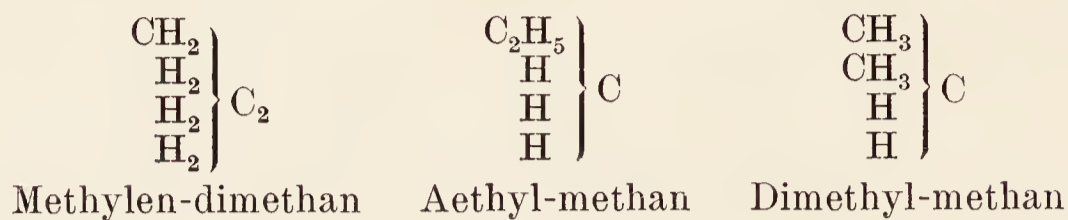
„Nach den von E. v o n M e y e r mitgetheilten Betrachtungen ¹⁾ sollte man meinen, alles das sei zulässig, resultirt doch immer „ein Complex von 6 Methinen, deren jedes mit drei anderen in näherer, mit den übrigen zwei in entfernterer Beziehung steht“.

„Nach den von K o l b e wiederholt ausgesprochenen Ansichten ²⁾ wäre indeß der Glaube an die Identität der erwähnten Kohlenwasserstoffe offenbar „ein zur Mode gewordener Wahn“. Bei den Atomen K o l b e 's herrscht bekanntlich durchaus nicht der gemüthliche Ton wie im „Aerarium“ „der Molecularwelt“. Hier geht es vielmehr ganz militärisch zu. Meist giebt es nur einen Höchstcommandierenden, aber Coordinirte können zur Noth geduldet werden. Jedenfalls haben selbst die Kohlenstoffofficiere durchaus nicht Anspruch auf gleichen Rang, und diejenigen, welche dem als Verstärkung eintretenden Radical zugehören, werden sich stets den im Typus schon vorhandenen unterordnen müssen. Ein Diäthin-Dimethylen kann also unmöglich identisch sein mit einem Dimethin-Diäthylen.

¹⁾ „l. c. S. 389.“

²⁾ „Journ. f. pr. Chemie [2] 1, 292.“ (1870).

„Ueberdieß sieht ‚ein gewiegter Chemiker¹⁾, der verstehen will‘, sofort ein, daß es mindestens drei Propane zwar nicht gibt, aber doch geben muß, nämlich



Da sich nun von jedem dieser Propane offenbar ein fünfwerthiges C_3H_3 herleitet, welches aus drei Methinen besteht, so sind 9 Combinationen von C_3H_3 und von 6 CH möglich.

„Giebt es nun wirklich so viele Benzole, als nach dieser Theorie gedacht werden können? Man kennt erst eines. Die Theorie muß also sehr gut sein, denn sie läßt vieles zu erklären und zu entdecken übrig.

„Uebrigens sind noch zahlreiche andere typische Benzolformeln möglich, welche der Hauptforderung Rechnung tragen, daß sie das Benzol in 6 CH-Gruppen zerlegen, also mit den in Discussion befindlichen Formeln der Structurchemiker oder auch mit den Formeln von Kolbe und E. von Meyer zusammenfallen.

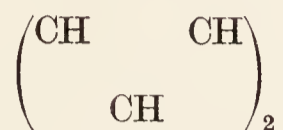
„Dies zeigt unter anderem eine von Mendelejeff in neuester Zeit veröffentlichte Betrachtung, die bis jetzt nur im Auszug vorliegt²⁾. Mendelejeff ist bekanntlich Gegner aller eigentlichen Hypothesen. Er meint, man könne zu einer befriedigenden Erklärung aller Naturerscheinungen gelangen rein auf Grundlage von empirischen, nicht auf Hypothesen begründeten Gesetzen. Von diesem Standpunkte aus bemüht er sich, aus dem dritten Newton'schen Satz: Die Wirkung ist stets gleich der Gegenwirkung, Alles das zu erklären, was die Anhänger der Valenz- und Structurtheorie aus den Grundgedanken dieser Theorie ableiten zu können glauben. Ob diese Grundgedanken nicht in seinen Prämissen schon enthalten sind, läßt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Aus-

¹⁾ „Kolbe. J. f. pr. Ch. [2] 22, 159 (1880). — Vgl. dazu Lothar Meyer. Moderne Theorien, 4. Aufl. S. 243 u. 244. Ferner: Kolbe, J. f. pr. Ch. [2] 3, 130.“ (1871).“

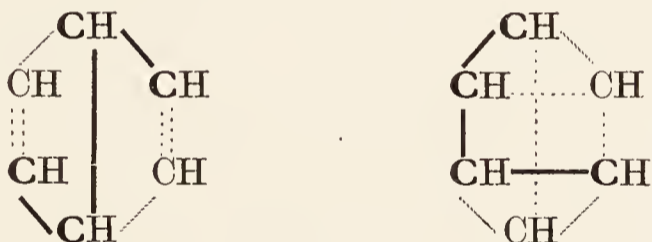
²⁾ „Berl. Ber. 1883, 16, 1366. — Protocolle der russ. chem. Gesellschaft, 1883, 3. — Herr Mendelejeff ist so gefällig gewesen, mich brieflich über seine Ansicht näher zu unterrichten.“ Der Brief fand sich in Kekulé's Nachlaß. Mendelejeff schrieb ihn auf dem Lande ohne Dictionär und entschuldigt so sein fehlerhaftes Deutsch. Ich habe das Schreiben des berühmten russischen Chemikers als Anlage 10 wortgetreu wiedergegeben. Dimitri Iwanowitsch Mendelejeff von P. Walden: B. 41, 4719 mit Bild (1908).

zug nicht ersehen. In Betreff des Benzols kommt Mendelejeff zu folgender Ansicht:

„Das Benzol kann als normales Butan angesehen werden, in welchem ein symmetrisch zweifacher Austausch zwischen H_3 und CH stattgefunden hat und zwar so, daß H_2 von CH_3 und noch ein H von CH_2 stammt. Die Formel des Benzols wird folglich sein:



„Eine Stelle in dieser Ableitung ist in dem von den Berl. Ber. gegebenen Auszug nicht völlig klar. Müssen die H_2 von CH_3 durch dasselbe CH ersetzt sein, oder sollen sich beide CH an diesem Ersatz betätigen? Je nach dem einen oder dem anderen der beiden folgenden Schemata, in welchem, wie früher, die Kohlenstoffatome des typischen Butans durch fetten Druck ausgezeichnet und die neuen Vertretungen durch punctirte Linien angedeutet sind, während man sich gleichzeitig erlaubt hat, die Kohlenstoffatome des typischen Butans schon von Anfang so zu stellen, daß schließlich ein Sechseck, also eine direct vergleichbare Benzolformel erreicht wird.



Das erstere Schema, welches sich streng an den Wortlaut des in den Berl. Ber. gegebenen Auszugs anschließt, entspricht einer der jetzt als unzulässig erkannten Strukturformeln des Benzols. Das zweite drückt den wahren Gedanken von Mendelejeff aus. Es gleicht, wie Mendelejeff selbst sagt, im Sinn der Prismenformel oder der Formel von E. von Meyer.

„Aus dem Mitgetheilten ergibt sich deutlich Folgendes:

„Die Typenformeln des Benzols leiden an gewissen Mängeln. Sie sind an sich unbestimmt; drücken also, wenn kein Commentar beigefügt wird, eine größere Anzahl von Vorstellungen aus. Nur durch Beifügung eines unter Umständen langen Commentars werden sie zum bestimmten Ausdruck nur einer Vorstellung. Sind sie aber in dieser Weise präcisirt, so sind sie zu eng und zu einseitig, insofern stets mehrere derartige For-

meln construirt werden können, die für den Unbefangenen dieselbe Constitution ausdrücken. Daß dasselbe für alle auf diesen Principien beruhenden Formeln gilt, bedarf keines besonderen Beweises.

„Die Structurformeln dagegen — und auch hier gilt die Bemerkung nicht nur für das Benzol, sondern ganz allgemein — sind ganz bestimmte Ausdrücke für ganz bestimmte Vorstellungen. Sie bedürfen keines Commentars, sind vielmehr für jeden, der die Principien dieser Formelsprache kennt, in allen Details so leicht verständlich, daß es absolut unnöthig ist, die durch sie ausgedrückten Gedanken noch einmal durch Worte wiederzugeben. Sie genügen eben allen Anforderungen, die man an eine chemische Formelsprache stellen kann; denn der Zweck der chemischen Formelsprache ist es, uns in Stand zu setzen, gleichzeitig auf kleinem Raum eine große Anzahl von Gedanken in unzweideutiger Weise zum Ausdruck zu bringen. Die Structurformeln sind absolut unzweideutig und dabei insofern umfassend, als sie alle überhaupt zulässigen typischen und sonstigen Betrachtungen in sich vereinigen. Kolbe und E. von Meyer hätten sich ihr weiteres Nachdenken wesentlich erleichtern können, wenn sie ihren Betrachtungen die eine oder die andere Structurformel des Benzols zu Grund gelegt und dabei die Striche, welche für die Structurchemiker eine Vorstellung über die Bindung der Atome ausdrücken, einfach als Symbole für die Art der Vertretung angesehen hätten. Nichts ist leichter, als aus der Structurformel irgend einer Substanz alle überhaupt zulässigen Typenformeln oder sonstige Formeln abzulesen, und so die jetzt ziemlich allgemein angewandte Formelsprache in einen beliebigen Dialect zu übersetzen¹⁾.

„Ich muß jetzt den Unterschied näher erörtern, welcher in den Vorstellungen liegt, die einerseits durch Structurformeln, andererseits durch moderne Typenformeln ausgedrückt werden sollen. Dieser Unterschied scheint auf den ersten Blick geringfügig und ist deshalb von vielen Chemikern übersehen oder bestritten worden. Kolbe hat wiederholt, und

¹⁾ „Wer in derartigen Uebertragungen, für welche ich schon in meinem Lehrbuch am Beispiel der Essigsäure das Recept gegeben habe, Uebung besitzt, sieht z. B. auf den ersten Blick, daß von Meyer's Isatinformel (J. f. pr. Ch. [2] 27, 496 (1883)) nichts anderes ist als eine solche Uebersetzung der von Baeyer gegebenen Structurformel, die alle Fragen, welche Kolbe in neuester Zeit gestellt hat (J. f. pr. Ch. [2] 28, 39 (1883)), im Voraus beantwortet und auch schon völlig klar den Gedanken zum Ausdruck gebracht hat, das Isatin enthalte ein alkoholisches Hydroxyl.“

mit Recht, betont ¹⁾, es sei ein wesentlicher und principieller Unterschied vorhanden.

„Der Sinn der Structurformeln ist allgemein bekannt und bedarf keiner näheren Erörterung. Sie drücken, in einer durch Uebereinkunft festgestellten Weise, die Vorstellungen aus, die man sich, auf Grund der Valenztheorie, über die Art der gegenseitigen Bindung (oder Verkettung, Verknüpfung, wie man sich ausdrücken will) der das Molecül zusammensetzenden Atome gebildet hat.“

„K o l b e s Formeln sind ‚symbolische Ausdrücke der Vorstellungen, die man sich von der rationellen Constitution der Körper macht‘. Constitution heißt dabei ‚Verfassung‘, dann ist sofort Alles klar. Wie sich K o l b e diese Verfassung denkt ²⁾, wird am besten durch einige Citate erläutert. Da heißt es ³⁾: ‚Eine zweite Frage, auf welche ich ebenfalls die entgegengesetzte Antwort gebe, wie die modernen Chemiker, ist die: Hängt, um mich der Sprache der letzteren zu bedienen, in der Essigsäure der Kohlenstoff des Methyls unmittelbar an dem anderen Kohlenstoffatom, oder, was dasselbe bedeutet, sind die Kohlenstoffatome direct miteinander gebunden?‘ ‚Hüten wir uns zu glauben, wir könnten wissen, wie die Atome aneinander hängen oder aneinander gelagert sind. Alles, was wir über die Verbindungsweise der Elemente wissen, ist, daß jedes Element eine bestimmte höchste Sättigungscapacität hat, daß dieselbe

¹⁾ „Vgl. unter anderem: J. pr. Ch. [2] 3, 136 (1871) und die nachher citirten Abhandlungen.“

²⁾ „Dabei muß man nebenbei auch an gewissen Grundsätzen festhalten. Man darf die „Moden der modernen Chemie“ nicht mitmachen, muß vielmehr für immer beim guten Alten stehen bleiben, also bei den Grundsätzen von B e r z e l i u s, namentlich bei den nicht von B e r z e l i u s herrührenden Grundsätzen der Radicaltheorie und der Typentheorie. Auch der erste Satz der Valenztheorie darf noch angenommen werden, vorausgesetzt, daß es gelingt, glauben zu machen, er rühre von einem Anhänger der Radicaltheorie her. Die Typentheorie von D u m a s und von G e r h a r d t sind möglichst oft (— decies repetita placebit —) als unfruchtbare Hypothesen zu bezeichnen, die die Wissenschaft kein haarbreit gefördert haben, oder als überwundener Standpunkt, oder als geistlos und steril etc. etc. Auch schadet es nicht, wenn gelegentlich (vgl. z. B. J. f. pr. Ch. 1883 28, 48) die Structurtheorie u n p r o d u c t i v genannt wird, obgleich es an einer anderen Stelle (Entwicklungsgeschichte S. 106) heißt: „Zu keiner Zeit sind die Chemiker so überproductiv gewesen als in den letzten fünfzehn Jahren, seit Gründung der Structurchemie.“ J. pr. Ch. [2] 24, 415 (1881).

³⁾ „Vortrag“ — gehalten am 16. Nov. 1868 — „bei Eröffnung etc.“ in „Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig“. S. 187 (1872).

beim Kohlenstoff gleich vier ist, und daß diese Sättigungscapacität befriedigt ist, nachdem vier einwerthige elementare Atome oder Atome zusammengesetzter Radicale damit in chemische Verbindung getreten sind.'

„Wenn das Stammradical der Essigsäure, d. i. das vierwerthige Kohlenstoffatom, welches zugleich das Stammradical der Kohlensäure ist, an Stelle des damit in der Ameisensäure verbundenen Wasserstoffes sich mit einem Atom Methyl vereinigt, so hat dieses Methyl darin entschieden dieselbe Function, wie das einfache Wasserstoffatom in der Ameisensäure, dessen Substitut es ist¹⁾. Nichts berechtigt uns zu der Annahme, daß es nur mit seinem Kohlenstoffatom an den anderen Kohlenstoff gebunden sei, und daß seine drei Wasserstoffatome dabei sozusagen nebenher laufen.'

„Wir entfernen uns am wenigsten vom thatsächlichen Boden, wenn wir uns mit der unverfänglichen Vorstellung begnügen, daß das Methyl, welches seine Monoatomität dem Umstande verdankt, daß die Sättigungscapacität seines vierwerthigen Kohlenstoffatoms nur zu drei Vierteln befriedigt ist, als einheitliches Ganzes mit allen seinen Gliedern den Platz einnimmt, den in der homologen Ameisensäure das einfache Wasserstoffatom inne hat.'

„An einer anderen Stelle sagt Kolbe²⁾:

„Entgegen der Doctrin der Structurchemiker betrachte ich die zusammengesetzten Radicale, und habe sie von Anfang an nie anders aufgefaßt, als in sich fester zusammenhängende Atomgruppen, als Individuen gleicher Art wie die Elementaratom e. Das Methyl ist, wie das Atom Wasserstoff, ein ungesättigtes einwerthiges Radical, einwerthig, wie wir annehmen, deshalb, weil von den vier Valencen des Kohlenstoffs eine noch ungesättigt ist, **woraus jedoch nicht folgt**, daß — was freilich die Structurchemiker für selbstverständlich zu halten sich gewöhnt haben — es die eine leere Stelle vom Kohlenstoffatom ist, an welche ein anderes Atom mit ebenfalls leerer Stelle sich anhakt oder sich anklebt³⁾...

„...wenn Methyl an Stelle des Radicalwasserstoffs eintritt, so ist

¹⁾ „Man vergleiche damit den Grundgedanken der Dumas'schen Typentheorie.“

²⁾ „Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie, von H. Kolbe, S. 105 (1881).“ J. pr. Ch. [2] 24, 414 (1881).

³⁾ „Von ‚leerer Stelle‘, von ‚haken‘ oder ‚kleben‘ braucht nicht nothwendig die Rede zu sein. Im Allgemeinen aber bekundet die Aeußerung gutes Verständniß der bekämpften Ansichten.“

es nicht das Kohlenstoffatom desselben, welches sich an den Kohlenstoff der betreffenden Verbindungen anlagert, sondern es ist das Individuum Methyl, welches als solches, als Ganzes, das Individuum Wasserstoff substituirt¹.

Man sieht, die Schlußfolgerung von Kolbe stimmt mit derjenigen der Valenz- und Structurtheorie bis zu einem gewissen Punkte überein:

„Der Kohlenstoff ist vierwerthig.

„Im Methyl sind drei seiner Verwandtschaften durch Wasserstoff gesättigt, die vierte ist noch ungesättigt.

„Deshalb ist das Methyl ein einwerthiges Radical.

„Von hier an findet Verschiedenheit der Ansichten statt.

„Kolbe schließt weiter:

„Das Methyl ist also fähig, als Ganzes ein Atom Wasserstoff zu substituiren.“

„Die Valenz- und Structurtheorie sagt:

„Das Methyl hat also die Fähigkeit, gerade durch diese eine noch ungesättigte Verwandtschaft sich an andere Atome zu binden.

„Es kann füglich jedem Einzelnen überlassen bleiben, zu erwägen, welcher Schluß der logischere ist. Vielleicht werden manche der Meinung sein, die letzte Schlußfolgerung der Valenz- und Structurtheorie sei die nothwendige Folge aus den Prämissen²).

„Die Erkenntniß, daß die auf der Radical- und Typentheorie beruhende Formelsprache nach verschiedenen Richtungen hin unzulänglich ist, ist einer der Gründe gewesen, welche vor nahezu zwanzig Jahren einzelne Chemiker veranlaßt haben, auf Grundlage der Typentheorieen von Dumas und von Gerhardt die Valenz- und Structurtheorie zu entwickeln. Daß die Valenz- und Structurtheorie noch des weiteren Ausbaues und auch des tieferen Unterbaues bedarf, wird von Niemandem bestritten, aber eine Rückkehr zur Radical- und Typentheorie wäre gewiß kein Fortschritt.“

¹) „Kolbe fügt bei: „Das ist die Grundidee der alten Radicaltheorie, etc.“ Die alte Radicaltheorie würde gegen eine derartige „Substitution“ gewiß protestirt haben.“ Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie, von H. Kolbe, S. 106 (1881); J. pr. Ch. [2] 24, 415 (1881).

²) „Wenn Kolbe sich damit begnüge zu sagen: „es sei nicht bewiesen, daß . . .“, so würde ein vorsichtiger Philosoph ihm noch zustimmen können. Aber er geht weiter, er versichert: „es sei nicht . . .“

„Zur Geschichte der Valenztheorie.“

„Ich habe oben gesagt, die Valenztheorie habe sich auf Grundlage der Typentheorie von D u m a s und von G e r h a r d t entwickelt. Als ich im Jahre 1857 die Grundgedanken der Valenztheorie zuerst ausführlicher darlegte ¹⁾, erklärte ich gleich von Anfang, meine Ansichten seien kaum etwas mehr als eine weitere Ausführung der leitenden Ideen, die W i l l i a m s o n gelegentlich mitgetheilt, die O d l i n g dann weiter ausgeführt, und die nachher auch G e r h a r d t adoptirt habe. In meiner zweiten theoretischen Abhandlung ²⁾ fügte ich bei, ich sei überzeugt, daß außer den genannten auch andere Chemiker wenigstens die Grundgedanken dieser Ansicht teilten; vor Allen W u r t z.

„Das wesentlich Neue meiner Ansicht bestand zunächst darin, daß ich den von W i l l i a m s o n aufgestellten Begriff der Valenz oder Atomigkeit der Radicale auch auf die Atome der Elemente ausdehnte.

„Ich bin auch heute noch der Meinung, daß die Hauptetappen der früheren Entwicklung der neueren Theorie durch die Namen: L a u r e n t, D u m a s, G e r h a r d t, W i l l i a m s o n, O d l i n g und W u r t z bezeichnet werden, habe aber niemals verkannt, daß auch andere Chemiker, durch die in Betreff einzelner Körper oder Körpergruppen angestellten Betrachtungen, zur Entwicklung unserer allgemeinen Ansichten wesentlich beigetragen haben.

„Meinen Ansichten über die Geschichte der Entwicklung der neueren Theorie stimmt im Wesentlichen auch mein früherer Schüler L a d e n b u r g ³⁾ bei, und weiter, worauf manche Fachgenossen vielleicht mehr Werth legen, auch mein verehrter Lehrer K o p p ⁴⁾.

¹⁾ „Diese Annalen 104, 129 (15. Aug. 1857)“: Band II, 80.

²⁾ „Diese Annalen 106, 136 (16. März 1858)“; Band II, 97.

³⁾ „Vorträge über die Entwicklungsgeschichte der Chemie in den letzten hundert Jahren. Braunschweig bei Vieweg, 1869.“

„Da sich K o l b e in seinen neueren Publicationen wiederholt sehr abfällig über dieses Werk äußert“ (vgl. z. B. Entwicklungsgeschichte etc. S.32, Anm., S.40, Anm. etc.) — J. pr. Ch. [2] 23, 365, 374 (1881) — „so glaube ich an folgende Stelle aus einer früheren Veröffentlichung von K o l b e erinnern zu sollen. In seinem Aufsatze ‚Ueber den Zustand der Chemie in Frankreich‘ (J. f. pr. Ch. [2] 2, 175 (1870)) sagt K o l b e bei Besprechung von W u r t z, Théorie atomique: „Weit davon entfernt, eine wahrheitsgetreue, streng wissenschaftliche Entwicklung der chemischen Theorie geben zu wollen (welcher Aufgabe sich jüngst L a d e n b u r g mit Ernst und Fleiß unterzogen hat) etc.“

⁴⁾ „Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit.“ Von H. K o p p, München bei Oldenburg 1873.“

„Gegen diese Auffassung ist indeß in neuerer Zeit mehrfach Widerspruch erhoben worden und einzelne Chemiker haben sogar die Priorität der Erkenntnis einzelner Hauptsätze der Valenztheorie für sich in Anspruch genommen.

„Zunächst that dies Frankland. Ihm schloß sich dann, in der ihm eigenen Weise, Kolbe an.

„Frankland behauptet¹⁾, er habe die Lehre von der Atomigkeit begründet und sie, in Gemeinschaft mit Kolbe, auf die Verbindungen des Kohlenstoffs angewandt. Kolbe nimmt mit aller Energie die Erkenntniß der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs für sich in Anspruch²⁾. Kolbe stützt diese Behauptung wesentlich auf folgende Stellen seiner früheren Publicationen:

„In seiner Abhandlung ‚Ueber die rationelle Zusammensetzung der fetten und aromatischen Säuren, Aldehyde, Acetone usw. und ihre Beziehungen zur Kohlensäure‘³⁾ sagt Kolbe:

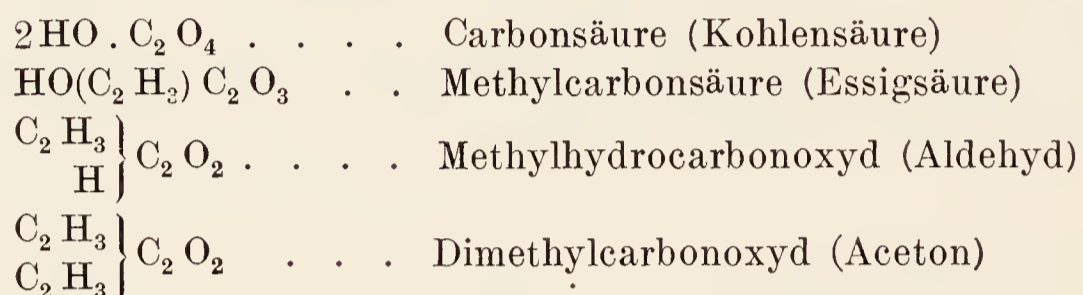
¹⁾ „Experimental researches in pure, applied and physical Chemistry, by E. Frankland. London, J. von Voorst, 1877, S. 153 u. 154.“

²⁾ „Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie, von H. Kolbe. Leipzig, J. A. Barth, 1881. Besonderer Abdruck einer Reihe von Abhandlungen unter dem Titel: ‚Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie‘ in J. f. pr. Ch. [2] 23, 305, 353, 489 und 24, 374“ (1881).

³⁾ „Diese Annalen 1857, 101, 257“ — December 1856 — „Die Abhandlung ist unter Kolbes Name erschienen, der Haupttheil ist jedoch im Plural geschrieben, ‚wir sind der Ansicht etc.‘. Dazu giebt Kolbe später eine Erläuterung, indem er (Entwicklungsgeschichte, S. 34)“ — J. pr. Ch. [2] 23, 366 — „einem ‚uns‘ beifügt, (Frankland und mich).“ Inzwischen hatte Frankland (Experimental researches, S. 147 u. 148) über die Entstehung der Abhandlung folgende Mittheilung gemacht: ‚Im Jahre 1856 fand über die eben erwähnten theoretischen Ansichten ein Briefwechsel zwischen mir und meinem Freund Kolbe statt. Er hatte neuerdings die Theorie der gepaarten Verbindungen adoptirt, welcher auch ich mit Enthusiasmus mich angeschlossen hatte, und das Ziel unserer Arbeiten war die experimentelle Prüfung ihrer Richtigkeit. Meine weiteren Studien über metallorganische Verbindungen waren indeß noch nicht weit vorgeschritten, als Thatsachen zu Tage kamen, die mit dieser Theorie nicht in Uebereinstimmung zu bringen waren. So fingen unsere Ansichten an, auseinander zu gehen. Er konnte das Gesetz der ‚chemischen Sättigung‘, welches ich in meiner zweiten Abhandlung über metallorganische Verbindungen angekündigt hatte, nicht annehmen. Es wurde der Gegenstand einer freundschaftlichen, aber gegnerischen (adverse) Kritik in seinem Lehrbuch der organischen Chemie. Schließlich kamen wir jedoch in der Hauptsache zu einer Verständigung, und es wurde beschlossen, die folgende Darlegung unserer Ansichten zu veröffentlichen, die im December

„Wir sind der Ansicht, daß in der Kohlensäure C_2O_4 (von welcher Kolbe schon früher die Essigsäure abgeleitet hatte) noch ein zweites Sauerstoffatom durch positive Radicale ersetzt werden kann, wodurch dann, nachdem in Folge der Vertretung des ersten Sauerstoffatoms die zweibasische Kohlensäure bereits zu einer einbasischen Säure geworden ist, ein indifferenten Körper entsteht.“

„Kolbe giebt dann folgende Formeln:



„Diese Formeln sind wohl von Niemandem recht verstanden worden. Man sieht nicht ein, warum in dem Maße, in welchem die Sauerstoffatome (resp. halben Sauerstoffatome) ersetzt werden, die angehängten Wasseräquivalente (also halben Wassermoleküle) verschwinden¹⁾. Die ganze Ableitung ist eben nur möglich, wenn man, von dem hypothetischen Kohlensäurehydrat ausgehend, Hydroxyle oder Wasserreste durch Wasserstoff oder Radicale ersetzt.

„Jedenfalls steht die ganze Betrachtung mit der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs in keinerlei Beziehung.

„Kolbe sagt dann weiter²⁾: „Noch präziser habe ich jene meine Vorstellungen ausgesprochen in der Ende 1857 ausgegebenen Doppel-

1856 geschrieben war und am 23. März 1857 in Liebigs Annalen erschien; aber durch ein Versehen (inadvertence) erschien der Artikel unter meines Freundes Namen allein.“

„Man sieht daraus u. a., daß Ladenburg nicht so ganz unrecht hat, wenn er (Entwicklungsgeschichte S. 247) sagt: „Es war für Kolbe keine leichte Aufgabe, Frankland in seinen neuesten Entwicklungsstufen zu folgen etc.“ „Man wird weiter zugeben, daß Kolbe (Entwicklungsgeschichte S. 32, Anm.) wenig zu der Aeußerung berechtigt war: „Das ist eine von den vielen irrthümlichen Behauptungen in Ladenburgs Schrift, welche von oberflächlichem Quellenstudium und von dem Einfluß vorgefaßter Meinungen ein dem Buche wenig günstiges Zeugnis geben.“ Die Behauptung ist aus der Luft gegriffen, etc.“ J. pr. Ch. [2] 23, 365 Anm. 1) (1881).

¹⁾ „Ladenburg, Entwicklungsgeschichte, S. 249 (1869)“. J. pr. Ch. [2] 23, 368 (1881).

²⁾ Kolbe, „Entwicklungsgeschichte, S. 36.“ J. pr. Ch. [2] 23, 369 (1881).

lieferung 6 und 7 meines Lehrbuchs der organischen Chemie, Bd. I, 567 ff.'

„Dort heißt es S. 567: ‚Ich hebe hier zum richtigen Verständniß ausdrücklich hervor, daß man sich in jener Formel der Essigsäure (Methylcarbonsäure: $(C_2H_3)C_2O_3 \cdot HO$) die mit einem Atom Methyl gepaarten 2 At. Kohlenstoff, welche ich mit dem Namen Carbonyl bezeichnen will, in derselben Verbindungsweise zu denken hat, wie das mit zwei Atomen Methyl gepaarte¹⁾ Arsen der Kakodylsäure, usw.‘

„Dann S. 579: ‚Das Carbonyl hat dort dieselbe Bedeutung wie hier das Arsen.‘ Ferner, S. 575: ‚Wie die meisten anderen Elemente vereinigt sich das Carbonyl (C^2), etc.‘

„In der Doppellieferung 8 und 9 des „Lehrbuchs“ heißt es dann S. 742: ‚Viel interessanter und wichtiger ist die Untersuchung der anderen Frage, warum das Methyl einatomig, das Aethylen wie das Kohlenoxyd zweiatomig, und das Acetyl (nämlich das sauerstofffreie: $C_2H_3C_2$) dreiatomig sind. Der Grund davon ist in der Sättigungscapazität des Carbonylradicals zu suchen. Das Carbonyl, welches in der Kohlensäure mit 4 At. Sauerstoff verbunden ist, hat in dieser Verbindung denselben Werth, wie etwa 4 At. Wasserstoff, die eben erforderlich sind, um dieselbe Menge Sauerstoffatome zu sättigen, etc.²⁾‘ In der weiteren Entwicklung ist immer und überall von dem Carbonyl die Rede.“

„Ich will für den Augenblick zugeben, Kolbe habe zuerst, und ehe der Kohlenstoff als vierwerthig erkannt war, ausgesprochen, das aus zwei Atomen bestehende Carbonyl habe die Sättigungscapazität gleich vier. Was hat das mit der Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms zu tun?

„Nun sagt freilich Kolbe jetzt³⁾: ‚...und wenn ich selbst gleich nachher den Kohlenstoff in den meisten seiner Verbindungen als vierwerthiges Element annahm (ohne gerade das Wort ‚vierwerthig‘ zu gebrauchen), so waren es allein jene Gesetzmäßigkeiten, auf welche Frankland zuerst aufmerksam gemacht hatte, die mich die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffatoms (oder des Doppelatoms

1) „Das oben erwähnte Einverständniß mit Frankland scheint nicht besonders groß gewesen zu sein, denn hier ist immer von gepaart die Rede, nicht von ‚vertreten‘.

2) Kolbe: „Entwicklungsgeschichte, S. 37.“ J. pr. Ch. [2] 23, 371 (1881).

3) Kolbe: „Entwicklungsgeschichte, S. 27.“ J. pr. Ch. [2] 23, 360 (1881).

Kohlenstoff, wie man denselben damals ansah) erkennen und allen meinen weiteren Untersuchungen zu Grund legen ließen.

„Von einem Doppelatom war damals nicht die Rede, sondern immer von dem aus zwei Atomen bestehenden Radical Carbonyl. Aber wenn man auch damals von einem Doppelatom gesprochen hätte, so wäre damit die Vierwerthigkeit des Kohlenstoffs doch nicht erkannt gewesen. Wenn heute ein Chemiker sagt, man könne in den Eisenverbindungen der Oxydreihe ein aus zwei Eisenatomen bestehendes Doppelatom, das Ferricum, annehmen, so behauptet er weder, er habe entdeckt, daß das Eisen sechswerthig sei, noch bildet er sich überhaupt ein, über die Valenz des Eisenatoms irgend etwas ausgesagt zu haben.

„Wenn Kolbe dabei behauptet ¹⁾, auch ich habe zu jener Zeit und selbst später ein Doppelatom Kohlenstoff und ebenso bis zum Jahre 1857 ein Doppelatom Sauerstoff angenommen, so ist er im Irrthum. Schon in meiner Mitteilung über die Thiacetsäure ²⁾ (1854) habe ich mich der neuen Atomgewichte ($C = 12$, $O = 16$, $S = 32$) bedient. Wenn ich nachher in meiner Mittheilung über das Knallquecksilber ³⁾ wieder die alte Schreibweise benutzte, so geschah dies, weil ich den Zeitgenossen ohne Commentar verständlich sein wollte, und weil es mir in dieser Abhandlung nicht auf Valenzbetrachtungen (die ich gerade damals zu veröffentlichen im Begriff stand), sondern nur auf Darlegung meiner Ansichten über die Constitution des Knallquecksilbers und seiner Beziehungen zu anderen Körpern des Typus Sumpfgas ankam ⁴⁾.

¹⁾ Kolbe, „Entwicklungsgeschichte, S. 89.“ J. pr. Ch. [2] 24, 398 (1881).

²⁾ „Diese Annalen, 90, 309.“ (Ausgegeben den 13. Juli 1854.) Eine Mitteilung über denselben Gegenstand wurde gelesen in der Royal Society (London) am 6. April 1854; Band II, 54.

³⁾ „ibid, 101, 204 (1857).“ 26. Dec. 1856; Band II, 67.

⁴⁾ „Wenn ich in dieser Mittheilung die Bemerkung beifügte (vgl. Kolbe, Entwicklungsgeschichte, S. 40“ — J. pr. Ch. [2] 23, 374 (1881): „ich gebrauche das Wort „Typus“ nicht im Sinne der Gerhardt'schen Unitätstheorie, sondern in dem Sinne, in welchem es zuerst von Dumas gebraucht wurde, so hatte ich dazu sehr einfache Gründe. Gerhardt hatte bestimmt erklärt, seine Typen, wesentlich verschieden von denen Dumas, seien „Typen der Doppelzersetzung“. „Mes types sont des types de double décomposition“ (vgl. Gerhardt, Traité IV, 586; oder deutsche Bearbeitung von Rudolf Wagner IV, 624). Von solchen Typen, welche Körper von analoger Doppelzersetzung umfassen, konnte selbstverständlich nicht die Rede sein, wohl aber von Typen im Sinne der Typentheorie von Dumas, der in seiner berühmten Abhandlung (vgl. diese

„K o l b e s Ansicht, die durchstrichenen Symbole für Kohlenstoff, Sauerstoff, etc. hätten Doppelatome ausdrücken sollen¹⁾, beruht auf einem Mißverständniß. Es ist weder mir noch irgend einem Anhänger der neueren Theorie jemals eingefallen, durch die durchstrichenen Symbole Doppelatome ausdrücken zu wollen. Wir waren nur, und zwar auf dem im September 1860 in Carlsruhe abgehaltenen Chemikercongreß, übereingekommen, bis auf Weiteres uns dieser Schreibweise zu bedienen, um, während der Uebergangszeit, die neuen Atomgewichte von den alten zu unterscheiden und so, ohne immer erläuternde Anmerkungen machen zu müssen, Mißverständnissen und Unklarheiten vorzubeugen.

„Nun ist endlich noch Eines zu berücksichtigen.

„Bei allen Prioritätsfragen kommt es wesentlich auf genaue Angabe der Daten und auf correcte Zusammenstellung der Documente an. Ich setze also Folgendes hierher:

„In meiner Mittheilung über die Thiacetsäure (6. April 1854)²⁾ hatte ich für Kohlenstoff und Sauerstoff die Symbole und Atomgewichte: C = 12, O = 16 gebraucht. Ich hatte gesagt: ‚Die e i n e m Atome Sauerstoff äquivalente Menge Chlor sei durch zwei theilbar. Der Schwefel sei wie der Sauerstoff z w e i b a s i s c h, so daß 1 Atom äquivalent sei 2 Atomen Chlor.‘ Ich hatte von der zweibasischen Natur des Schwefels gesprochen, etc.

„Im Jahre 1857 (d. d. 26. December 1856), in meiner Abhandlung über das Knallquecksilber³⁾ bezog ich dieses und zahlreiche andere Substanzen auf den Typus Sumpfgas.

„Kurze Zeit nachher, aber immerhin nachher, erschien die oben erwähnte Abhandlung von K o l b e⁴⁾ (d. d. December 1856), in welcher derselbe (mit F r a n k l a n d) die Essigsäure, den Aldehyd, das Aceton etc. von der Kohlensäure ableitete, also, wenn auch in eigenthümlicher Weise, auf den Typus Kohlensäure bezog.

„In demselben Jahre veröffentlichte ich meine erste theoretische Abhandlung⁵⁾ (d. d. 15. Aug. 1857), in welchem die Werthigkeit der Ele-

Annalen, 1840, 33, 277) schon zahlreiche Körper als zu dem mechanischen Typus des Sumpfgases gehörig bezeichnet hatte.“

1) „Entwicklungsgeschichte, S. 89.“ J. pr. Ch. [2] 24, 398 (1881).

2) „Diese Annalen 90, 309 (1854).“

3) „ibid. 101, 200 (1857, 2. Heft, ausgegeben am 14. Febr.).“

4) „ibid. 101, 257 (1857, 3. Heft, ausgegeben am 30. November).“

5) „Diese Annalen 104, 129 (1857, 2. Heft, ausgegeben am 14. Februar).“

mente besprochen, und in einer Anmerkung bemerkt wird: „Der Kohlenstoff ist, wie sich leicht zeigen läßt, und worauf ich später ausführlicher eingehen werde, vierbasisch oder vieratomig.“

„Dasselbe Jahr (Ende 1857, wie Kolbe selbst angiebt¹⁾) brachte weiter die Doppellieferung 6 und 7 des Kolbe'schen Lehrbuches, in welchem das aus zwei Atomen bestehende Radical Carbonyl besprochen wird.

„Im Jahre 1858 erschien dann meine zweite theoretische Abhandlung²⁾ (d. d. 16. März 1858), in welcher die vierwerthige Natur des Kohlenstoffs eingehend behandelt wurde.

„Einige Zeit nachher (Kolbe sagt im Jahre 1858³⁾) kam die Doppellieferung 8 und 9 des Kolbe'schen Lehrbuchs, in der endlich die viel interessantere Frage discutirt wird, warum das Methyl einwerthig sei, etc.

„Man sieht, Kolbes Betrachtungen sind stets jüngeren Datums, wie die mehr oder weniger entsprechenden Betrachtungen von mir. Der vierwerthige Kohlenstoff ist unbestreitbar älter wie das aus zwei Atomen bestehende Radical Carbonyl mit seiner Sättigungscapacität gleich vier. Kolbes Discussion der ‚wichtigeren Frage‘ nach dem ‚warum‘ ist unbestreitbar jüngeren Datums als meine zweite theoretische Abhandlung. Daher auch die Aehnlichkeit der Argumentation und die zahlreichen Anklänge in den einzelnen Ausdrücken.

„Es kann sich daher wirklich nicht darum handeln, ob Kolbe nicht vor Kekulé die Vierwerthigkeit des Kohlenstoff erkannt habe⁴⁾.

„Franklands Reclamation trägt, selbstverständlich, ein völlig anderes Gewand wie die von Kolbe.“

„In seinen ‚Gesammelten Abhandlungen‘⁵⁾ sagt Frankland in den einleitenden Bemerkungen zu seinen berühmten ‚Untersuchungen über metallorganische Verbindungen‘ Folgendes:

¹⁾ „Nach Hinrichs Bücherverzeichnis, welches, soweit ich weiß, von den Buchhändlern für eine zuverlässige Autorität gehalten wird, war es die 1. Hälfte, Jan.—Juni, 1858.“

²⁾ „Diese Annalen 106, 209 (1858, 2. Heft, ausgegeben am 19. Mai 1858).“

³⁾ Hinrichs Bücherverzeichnis gibt an, es sei die 1. Hälfte, Jan.—Juni, 1859, gewesen.

⁴⁾ Ladenburgs Entwicklungsgeschichte 1869, S. 253.

⁵⁾ „Experimental researches, v. s.“

„S. 145. „Diese Hypothese, die ich in der zweiten der folgenden Abhandlungen der Royal Society am 10. Mai 1852 mittheilte, bildet die Grundlage von dem, was seit-her als die Lehre von der Atomigkeit oder der Valenz der Elemente bezeichnet“ worden ist, und ist, so weit ich weiß, die erste Ankündigung dieser Doktrin.

„Dann ist S. 152 die Rede von ‚den Analogieen, auf welche ich die Lehre von der Atomigkeit begründet habe‘. S. 154 heißt es: ‚die Abhandlung vom 10. Mai 1852 schlosse mit einigen theoretischen Betrachtungen, in welchen die Molecular-Symmetrie und das Gesetz der Atomigkeit der Elemente angezeigt würden.‘

„Endlich wird S. 154 erklärt: ‚Indem ich so die Entdeckung des Gesetzes der Atomigkeit reklamire und in Gemeinschaft mit Kolbe seine Anwendung auf die Verbindungen des Kohlenstoffs, etc.‘

„Wenn man die Bedeutung der geistvollen Betrachtungen, die Frankland im Jahre 1852 anstellte, richtig würdigen will, muß man sich im Geist auf den Standpunkt jener Zeit zurückversetzen. Man muß aber auch auf diesem Standpunkt stehen bleiben, und darf den damals gebrauchten Worten nicht einen Sinn unterlegen, den sie weder hatten, noch haben konnten.“

„Die hohe Wichtigkeit jener Betrachtungen lag unstreitig darin, daß sich Frankland von den leitenden Grundgedanken der Berzelius'schen Richtung, also von der elektrochemischen Theorie, der dualistischen Theorie und der Paarlingstheorie, lossagte und sich unumwunden auf den Standpunkt der Dumas'schen Typentheorie stellte. Dabei haben die Betrachtungen noch weiter das Verdienst, daß sie einen in der Dumas'schen Typentheorie zwar implicite enthaltenen, aber nicht

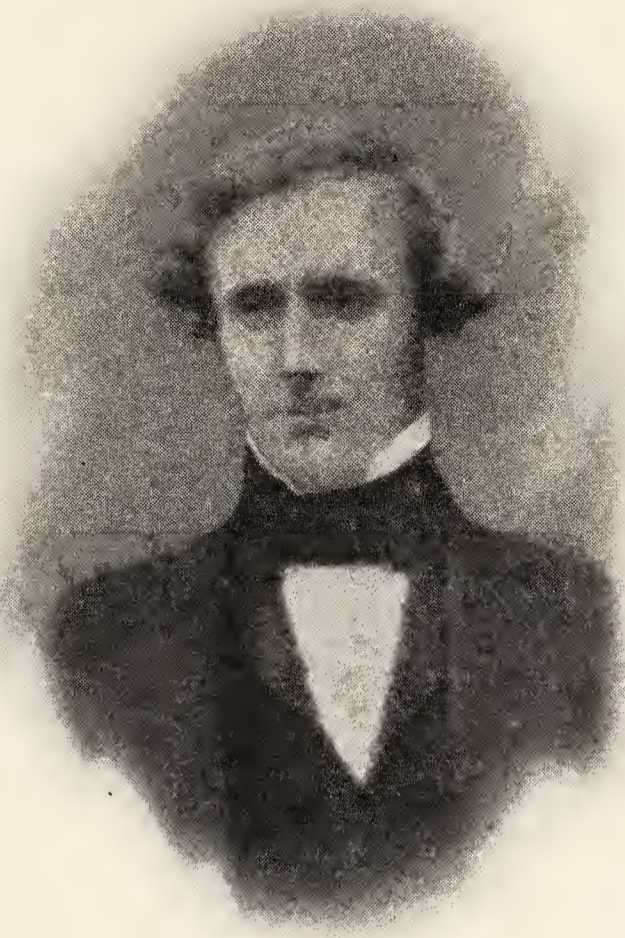


Abb. 98. Edward Frankland.

Das Bild ist den „Sketches from the life of Edward Frankland“ entnommen, einem Buch, das ich Frau Sophie J. Colenso geb. Frankland verdanke.

besonders ausgesprochenen Gedanken zum ersten Mal zwar nicht bestimmt formulirten, aber doch klar begründeten. Den Gedanken der Sättigungscapacität.

„Frankland begründet seine Reclamation auf Betrachtungen, die er am Schluß seiner klassischen Abhandlung: ‚Ueber eine neue Reihe organischer Körper, welche Metalle enthalten‘¹⁾ mittheilt.

„Ich muß mich hier mit einer kurzen Analyse dieser Betrachtungen begnügen, werde aber dabei doch einige Punkte berühren müssen, die Kolbe in seiner ‚Entwicklungsgeschichte‘ unberücksichtigt läßt.

„Zunächst erörtert Frankland, daß das Stannäthyl, Zinkmethyl, Quecksilbermethyl u. a. m. dem Kakodyl so vollkommen analog seien, daß jede Ansicht, welche man sich über diese neuen Verbindungen bilden mag, nothwendig auch auf das Kakodyl ausgedehnt werden müsse. Nun habe Kolbe vorgeschlagen²⁾, es als Arsen, welches mit zwei Atomen Methyl gepaart sei, anzusehen. ‚Jetzt, wo wir mit den Eigenschaften und Reactionen einer beträchtlichen Anzahl analoger Substanzen bekannt sind, zeigen sich Verhältnisse, die mir mindestens sehr kräftig gegen diese Ansicht zu streiten scheinen, wenn sie sie nicht als gänzlich unhaltbar nachweisen.‘ Dann wird eingehend erörtert, daß die Verbindungen von Zink, Quecksilber, Arsen, Antimon und Zinn mit Alcoholradicalen durchaus nicht das Verhalten zeigen, welches sie nach der Theorie der gepaarten Radicale zeigen müßten.

„Später heißt es (Liebig's Annalen 85, S. 371): ‚Es ist klar, daß die Aufstellung dieses Gesichtspunkts, die Constitution der metallhaltigen organischen Verbindungen zu betrachten, sie aus der Classe der organischen Radicale herausnimmt und sie in die nächsten Beziehungen zu Ammoniak und den von Wurtz, Hofmann und P. Thénard untersuchten Basen bringt. In der That hat sich die nahe Analogie zwischen Stibäthin und Ammoniak, die zuerst von Gerhardt hervorgehoben wurde, auf das deutlichste herausgestellt. Das Stibäthin giebt uns also ein bemerkenswerthes Beispiel für die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit nach symmetrischen Formeln.‘ Also

¹⁾ „Philosophical Transactions 142, 417 (1852).“ — „Diese Annalen (1853) 85, 329; Frankland gibt in seinen ‚Experimental researches‘ das Datum: 10. Mai 1852; in Liebig's Annalen fügt er der Ueberschrift bei: Gelesen vor der Royal Society in London am 17. Juni 1852.“

²⁾ „Vgl. dazu: Entwicklungsgeschichte, S. 48 oben.“ J. pr. Ch. [2] 23, 363 (1881).

keine gepaarten Radicale, sondern Typen im Sinne der Gerhardt'schen Theorie.

„Die für die Geschichte der Valenztheorie wichtigste Stelle der Frankland'schen Betrachtungen ist, mit einigen unwesentlichen Kürzungen, folgende: Liebig's Annalen 85, S. 368: ‚Betrachtet man die Formeln der unorganischen Verbindungen, so fällt selbst einem oberflächlichen Beobachter die im allgemeinen herrschende Symmetrie dieser Formeln auf. Namentlich die Verbindungen von Stickstoff, Phosphor, Antimon und Arsen zeigen die Tendenz dieser Elemente, Verbindungen zu bilden, in welchen 3 oder 5 Aequivalente anderer Elemente enthalten sind, und nach diesen Verhältnissen wird den Affinitäten jener Körper am besten Genüge geleistet.‘ Ohne eine Hypothese hinsichtlich der Ursache dieser Uebereinstimmung in der Gruppierung der Atome aufstellen zu wollen, erhellt es aus den eben angeführten Beispielen hinlänglich, daß eine solche Tendenz, oder eine solche Gesetzmäßigkeit herrscht und daß die Affinität des sich verbindenden Atoms der oben genannten Elemente stets durch dieselbe Zahl der zutretenden Atome ohne Rücksicht auf den chemischen Character derselben befriedigt wird.‘

„Hier schließt sich dann direct ein Passus an, den Kolbe in seiner ‚Entwicklungsgeschichte‘ nicht wiedergegeben hat: ‚Es war vermuthlich ein Durchblicken der Wirkung dieser Gesetzmäßigkeit in den complicirteren organischen Gruppen, welches Laurent und Dumas zur Aufstellung der Typentheorie führte; und hätten diese ausgezeichneten Chemiker ihre Ansichten nicht über die Grenzen ausgedehnt, innerhalb welcher sie durch die damals bekannten Thatsachen Unterstützung fanden, hätten sie nicht angenommen, daß die Eigenschaften einer organischen Verbindung nur von der Stellung und in keiner Weise von der Natur der einzelnen Atome abhängen¹⁾, so würde

¹⁾ „Gegenüber dieser irrigen, aber vielfach ausgesprochenen Auffassung der älteren Typentheorie muß ich doch darauf aufmerksam machen, daß Dumas niemals eine solche, an sich widersinnige Behauptung ausgesprochen hat. Glaubt man etwa, er habe jemals die Chloressigsäure für identisch mit der Essigsäure gehalten? Selbst für Körper, die er demselben chemischen Typus zuzählte, sprach er immer nur von dem Gleichbleiben der Haupteigenschaften, oder des chemischen Characters. Er sagt z. B. (Liebig's Annalen 32, 115), ‚daß in den organischen Körpern gewisse Typen existiren, in welchen der Wasserstoff sich durch Chlor ersetzen läßt, ohne daß der Character derselben wesentlich

diese Theorie unzweifelhaft noch mehr zur Entwicklung der Wissenschaft beigetragen haben, als bereits geschehen ist.'

„Weiter sagt Frankland: ‚Betrachten wir die sogenannten gepaarten Radicale unter diesem Gesichtspunkt, ... so verschwinden die oben hervorgehobenen Anomalieen gänzlich, und wir erhalten folgende unorganische Typen und metallhaltige organische Derivate derselben:‘

„Dann heißt es in directer Fortsetzung des oben schon mitgetheilten Satzes: ‚Das Stibäthin giebt uns somit ein bemerkenswerthes Beispiel für die oben erwähnte Gesetzmäßigkeit der Verbindungen nach symmetrischen Formeln‘ und weiter, und zeigt, daß die Bildung einer fünfatomigen¹⁾ Gruppe aus einer, welche drei enthält, bewirkt werden kann durch die Aneignung von zwei Atomen, die gleichen oder entgegengesetzten chemischen Character haben können. Dieser bemerkenswerthe Umstand veranlaßt die Aufstellung folgender Fragen: Ist dies Verhalten auch den entsprechenden Verbindungen von Arsen, Phosphor und Stickstoff eigen, und kann der Platz eines jeden der fünf Atome, mit welchem 1 Atom jedes der genannten Elemente zusammentreten kann, ebensowohl durch ein electropositives als durch ein electronegatives Element ausgefüllt werden?‘

„Man sieht, in den Betrachtungen von Frankland ist sehr viel von der Theorie der gepaarten Verbindungen, von Typen und von electrochemischer Theorie die Rede. Etwas, was der Valenztheorie ähnlich sähe, wird wohl Niemand in diesen Betrachtungen gefunden haben, und das, was von der ‚Sättigungscapacität‘ gesagt wird, tritt im Vergleich zu den anderen Betrachtungen in den Hintergrund.“

geändert wird.' Dann (Liebig's Annalen 33, 182): ‚Chloressigsäure und Essigsäure besitzen gleiche „Haupteigenschaften“ und gehören demselben Typus an.' Den Angriffen von Berzelius gegenüber bemerkt er (Liebig's Annalen 33, 180): ‚Herr Berzelius hat sich gewiß darin geirrt, was ich unter den Haupteigenschaften eines Körpers verstehe.'

„Weiter behauptet Dumas nicht, es sei nur die Stellung u. s. w., er sagt vielmehr, es sei vorzugsweise die Lagerung der Theilchen, woraus die Eigenschaften hervorgehen (Liebig's Annalen 33, 290).“

¹⁾ „Kolbe citiert diese Stelle (Entwicklungsgeschichte, S. 26) und zieht daraus (S. 28) den Schluß, ‚ich habe selbst das Wort „Atomigkeit“ Frankland entlehnt.' „Man sieht auf den ersten Blick, daß das Wort ‚fünfatomig‘ bei Frankland nichts anderes bedeutet als ‚fünf Atome enthaltend.'“

„Es fragt sich nun, ob das, was Frankland über das ‚Gesetz der Sättigungscapacität‘¹⁾ sagt, die Valenztheorie, oder wenigstens den ersten Satz derselben, also die Lehre von der Valenz (Atomigkeit, Werthigkeit) der Elementaratome einschließt.

„Schon der Umstand, daß Frankland bestimmt erklärt, er wolle keine ‚Hypothese‘ aussprechen, sondern nur eine ‚Gesetzmäßigkeit‘, also ein ‚empirisches Gesetz‘ constatiren, während andererseits schon der erste Satz der Valenztheorie eine Hypothese enthält, zeigt, daß dies nicht der Fall ist.

„Dann ist weiter zu berücksichtigen, daß die meisten Chemiker im Jahre 1853 die Begriffe von Atom und von Aequivalent noch nicht scharf unterschieden, und daß auch Frankland einen derartigen Unterschied nicht macht, sondern bald von Atomen, bald von Aequivalenten spricht, während die Valenztheorie eine scharfe Unterscheidung der beiden Begriffe voraussetzt.

„Frankland argumentirt mit einem falschen Atomgewicht des Sauerstoffs, und hätte auch für ein falsches Atomgewicht des Antimons, etc., argumentiren können. Sein Gesetz hat eben mit den Atomen nichts zu thun. Es bezieht sich, so weit der Körper, dessen Sättigungscapacität bestimmt werden soll, in Betracht kommt, auf diejenige relative Menge, die man als Radical ansieht. Es konnte deshalb von Frankland und von Kolbe auf das aus zwei Atomen Kohlenstoff bestehende Radical Carbonyl angewandt werden. Das Gesetz bezieht sich andererseits in Betreff der sich bindenden Elemente oder Radicale wiederum nicht auf die Atome, sondern auf die Aequivalente. Es ist richtig für die Aequivalente, aber falsch für die Atome; also falsch in der von Frankland ursprünglich gegebenen Form²⁾.

¹⁾ „Dabei verdient immerhin bemerkt zu werden, daß das Wort ‚Sättigungscapacität‘ in Frankland’s Abhandlung nicht vorkommt. Die Arbeit in Liebig’s Annalen sagt: ‚die Affinität wird befriedigt‘, im englischen Text heißt es: ‚the combining power is satisfied.‘

²⁾ „Bei Frankland heißt das Gesetz (Liebig’s Annalen 85, 368): ‚daß die Affinität des sich verbindenden Atoms stets durch dieselbe Zahl Atome, ohne Rücksicht auf den chemischen Charakter derselben, befriedigt wird.‘ Der entsprechende Satz der Valenztheorie lautet (Liebig’s Annalen 104, 133): ‚Die Zahl der mit einem Atom eines Elementes (oder, wenn man bei zusammengesetzten Körpern die Betrachtung nicht bis auf die Elemente selbst zurückführen will, eines Radicals) gebundenen Atome (oder Radicale) ist abhängig von der Verwandtschaftsgröße der Bestandtheile.‘ Kolbe

„Damit ist aber nicht gesagt, das Gesetz der Sättigungscapacität sei an sich falsch. Im Gegentheil, es ist unbestritten richtig, aber es ist ein empirisches Gesetz, unabhängig von jeder Hypothese, selbst von der Grundhypothese der Atomtheorie. Deshalb muß es auch von allen Chemikern als richtig anerkannt werden, selbst von denjenigen, welche nicht einmal Anhänger der Atomtheorie sind.

„Ganz anders liegt es mit der Valenztheorie. Sie geht von den Grundhypothesen der Atomtheorie aus, und hat also überhaupt nur Sinn für die Anhänger der Atomtheorie.

„Schon der erste Satz der Valenztheorie setzt eine scharfe Unterscheidung der Begriffe von Atom und Aequivalent voraus. Der Begriff des „chemischen Werthes“ (Valenz) entsteht erst durch den Vergleich von Atom und Aequivalent. Die Valenz der Elementaratome ist ja zunächst nichts anderes als der Quotient aus dem Aequivalentgewicht in das Atomgewicht.

„Bei der Beurtheilung der Frage nach dem Ursprung der Valenztheorie handelt es sich also nicht darum zu untersuchen, wer zuerst den Begriff der „Sättigungscapacität“ aufgestellt, sondern wer die Verschiedenheit in der Valenz der Elementaratome erkannt, also zuerst die Atome der verschiedenen Elemente in Bezug auf ihre Aequivalenz verglichen habe.

„Die erste Betrachtung dieser Art findet sich, so weit ich sehen kann, in meiner im Jahre 1854 veröffentlichten Notiz über die Thiacet säure. Dort heißt es: „Ich glaube bei der Gelegenheit darauf aufmerksam machen zu müssen, daß die neue (Gerhardt'sche) Schreibweise der Formeln wirklich ein besserer Ausdruck der Thatsachen ist, wie die seither gebräuchliche Schreibart. Selbst wenn man, wie dies jetzt häufig geschieht, die neuen Formeln annimmt, mit Beibehaltung der alten Aequivalente (wenn man also Alkohol, $\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ H O \end{matrix}$ Aether $\begin{matrix} C_4 H_5 O \\ C_4 H_5 O \end{matrix}$ schreibt etc.), so ist nicht einzusehen, warum Phosphorsulfid aus Alkohol Mercaptan = $\begin{matrix} C_4 H_5 S \\ H S \end{matrix}$ erzeugt, während Phosphorchlorid Chloräthyl und Salzsäure bildet ($C_4 H_5 Cl + HCl$); warum nicht diese, ebenso wie die Gruppen $C_4 H_5 S + HS$ vereinigt bleiben, usw. —

meint (Entwicklungsgeschichte, S. 42 — J. pr. Ch. [2] 23, 375 (1881) —) „beide Sätze seien identisch; mir will es scheinen, als seien sie so verschieden wie möglich.“

„Es ist eben nicht nur Unterschied in der Schreibweise, vielmehr wirkliche Thatsache, daß 1 Atom Wasser (jetzt 1 Molecül) 2 Atome Wasserstoff und nur 1 Atom Sauerstoff enthält, und daß die Einem untheilbaren Atom Sauerstoff äquivalente Menge Chlor durch 2 theilbar ist, während der Schwefel, wie der Sauerstoff selbst, z w e i b a s i s c h ist, so daß 1 Atom äquivalent ist 2 Atomen Chlor.¹⁾

„Auf diese Notiz muß, wie mir scheint, der Grundgedanke der Valenztheorie zurückgeführt werden.²⁾

„Die Valenztheorie hat sich also nicht aus den Frankland'schen Betrachtungen über die Sättigungscapacität entwickelt, sondern direct aus der Gerhardt'schen Typentheorie. Dies hat Kopp³⁾ richtig erkannt und in den Satz zusammengefaßt: ‚Nicht an die Betrachtung solcher Molecular-Typen, wie Frankland die von ihm hervorgehobenen, gewissen Metallen zukommenden Verbindungs-Formen bezeichnet hatte, sondern an die der durch Gerhardt angenommenen Typen schloß sich jedoch Das an, was die Ausbildung des Begriffes Valenz, die gewissen Atomen und Atomgruppen eigne, nun weiter förderte⁴⁾.‘

¹⁾ „Ich glaube im Vorübergehen darauf aufmerksam machen zu sollen, daß die Abhandlung, in welcher Wurtz in geistreicher Weise den Typus Wasser und den Typus Ammoniak auf den Typus Wasserstoff und Salzsäure zurückführt, indem er sie von multiplen oder condensirten Typen ableitet (Ann. chim. phys. [3] 44, 305 (1855)), jüngeren Datums ist als meine Notiz über die Thiacetsäure. Vgl. dazu: Schützenberger, *Traité de chimie générale*, III, 35.

„Welchen Einfluß die Veröffentlichung dieser Notiz über die Thiacetsäure auf die Entwicklung der theoretischen Ansichten meines Freundes Gerhardt ausübte, ergibt sich deutlich aus Bd. IV des *Traité de chimie organique*.“

²⁾ „Kolbe erwähnt in seiner ‚Entwicklungsgeschichte (S. 69)‘ — J. pr. Ch. [2] 24, 378 — ‚die Thiacetsäure (wobei er freilich den lapsus begeht, den Schwefel in das Radical zu setzen). Bei Besprechung der historischen Entwicklung aber citiert er die Abhandlung nicht. Dagegen sagt er (S. 95, Anm. — J. pr. Ch. [2] 24, 404, Anm. —): ‚So macht man Entwicklungsgeschichte der Chemie.‘ Vgl. auch ‚Kolbe's Entwicklungsgeschichte‘ S. 43, Zeile 3 v. unten“ (J. pr. Ch. [2] 23, 377, Zeile 3 von unten).

³⁾ „H. Kopp, *Die Entwicklung der Chemie in der modernen Zeit*, S. 776.“

⁴⁾ „Hier irrt Ladenburg, indem er S. 247 seiner *Entwicklungsgeschichte* sagt: ‚Ich will nicht behaupten, daß jene Chemiker den letzten großen Schritt, die Unterscheidung der Atome nach ihrer Valenz, nicht auch selbständig hätten thun können. So wie die Entwicklung wirklich erfolgte, ist der Einfluß Kolbe's und namentlich auch der Ideen Frankland's auf die Vertreter der Gerhardt-Williamson'schen Schule (Wurtz, Hofmann, Kekulé und Odling) kaum zu verkennen.“ „Es hätte ja gewiß so gehen können, wie Laden-

„Man sieht in der That leicht ein, daß Frankland's Betrachtung die Erkenntniß des verschiedenen Werthes der Elementaratome weder enthielt, noch direct hervorrufen konnte. Frankland kam nicht auf den Gedanken, das Sauerstoffatom in Bezug auf seinen chemischen Werth (Verbindungswerth oder Ersetzungswerth) mit dem Chlor oder den Alkoholradicalen zu vergleichen. Er kam ebenso wenig auf den Gedanken, die Metalle, deren organische Verbindungen er studirt hatte, in Bezug auf die Sättigungscapacität (Verbindungswerth) untereinander zu vergleichen und etwa gruppenweise zu unterscheiden. Andererseits ist es klar, daß so complicirte Verbindungen sich nicht zur Ableitung des Begriffs der Werthigkeit der Atome eigneten. Dieser Fundamentalbegriff mußte aus dem Verhalten anderer Elemente von verhältnißmäßig einfachem chemischem Charakter abgeleitet, und er konnte nachher auf diejenigen Elemente angewandt werden, welche zwei Reihen von Verbindungen bilden.

„Den ersten Satz der Valenztheorie habe ich in meinem Lehrbuch, S. 114, in folgender Weise formulirt: „Wenn man nach den im Vorhergehenden gegebenen Prinzipien die Atomgröße der Elemente bestimmt und sie in Bezug auf ihre Aequivalenz vergleicht, so findet man, daß die Elemente in wenige Gruppen eingetheilt werden können; in einatomige oder einbasische (jetzt „einwerthige“), d. h. solche, von welchen ein Atom äquivalent ist einem Atom Wasserstoff, zweiatomige ..., dreiatomige ... etc.“¹⁾

„Bestünde die Valenztheorie nur aus diesem einen Satz, so hätte sie keinen Anspruch darauf, als Theorie bezeichnet zu werden. Eine Theorie unterscheidet sich bekanntlich von einer Hypothese dadurch, daß sie stets aus einer größeren Anzahl einfacher Hypothesen besteht. Eine Theorie ist ein logisch verknüpfter Complex von Hypothesen, oder, was dasselbe besagt, eine zusammengesetzte, logisch gegliederte Hypo-

burg meint, daß es gegangen sei; thatsächlich aber erfolgte die Entwicklung so, wie ich es hier angebe. Dabei gebe ich indessen gerne zu, daß die Ansichten von Kolbe und namentlich von Frankland mehr Einfluß hätten ausüben können, als sie nun einmal wirklich ausgeübt haben.“

¹⁾ „In seiner ‚Address to the Chemical Section of the British Association, York, 1881: On the Growth of the Atomic Theory‘ sagt Williamson: ‚This incorporation of the doctrine of equivalence into the atomic theory by the division of elements into classes consisting respectively of equivalent atoms, was probably one of the most important general steps as yet made in the development of the atomic theory.‘

these. Die chemische Atomtheorie wird mit Recht als Theorie bezeichnet. Sie bestand schon in der von Dalton gegebenen Form aus einer größeren Anzahl hypothetischer Sätze. Auch die elektrochemische Theorie von Berzelius, die Radicaltheorie, etc. werden mit Recht Theorien genannt. Genau so liegt es mit der an Dalton's Atomtheorie sich anschließenden Valenztheorie. An den ersten mehrfach erwähnten Satz reihen sich, und reihten sich gleich von Anfang, weitere Sätze an, die ich schon in meinen oben erwähnten theoretischen Abhandlungen und dann in meinem Lehrbuch näher erörtert habe, und deren Wiederholung hier keinen Zweck hätte.“

„Die Carboxytartronsäure und ihre Bedeutung für das Benzol.“¹⁾

„Ich habe oben erwähnt, daß von den verschiedenen auf die Valenztheorie begründeten Ansichten über die Constitution des Benzols im Augenblick nur noch zwei zulässig erscheinen. Die von mir zuerst ausgesprochene Hypothese einerseits, und die von Ladenburg verteidigte Ansicht, die in der s. g. Prismenformel ihren Ausdruck findet, andererseits. Es kann nicht in meiner Absicht liegen, hier die Gründe zusammenzustellen und zu discutieren, die für oder gegen die eine oder die andere dieser Benzolformeln vorgebracht worden sind. Was ich vor 14 Jahren sagte²⁾, drückt auch meine jetzige Meinung aus: „Für so wichtig und fruchtbringend ich die Aufstellung neuer Hypothesen halte, so wenig fördernd schienen mir lange Discussionen theoretischer Ansichten. Einmal ausgesprochene Hypothesen entwickeln sich durch die Fortschritte der Wissenschaft von selbst; neu entdeckte Thatsachen dienen ihnen als Stütze, oder nöthigen zu Modificationen. In experimentellen Wissenschaften entscheidet in letzter Instanz der Versuch; und der Versuch wird auch nachweisen müssen, welche der verschiedenen Benzolformeln die richtige ist.““

„Nun ist aber in den letzten Jahren ein Versuchsergebnis bekannt

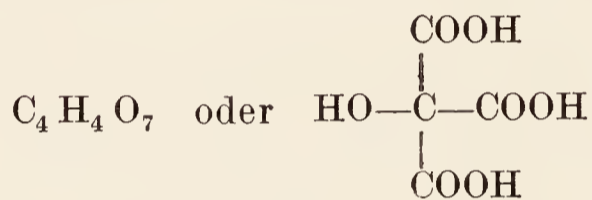
¹⁾ So lautete ursprünglich der Titel, den Kekulé nach der Zurückziehung der beiden vorstehenden Abhandlungen änderte: „*Ueber die Carboxytartronsäure und die Constitution des Benzols*“; von Aug. Kekulé“. Liebig's Annalen **221**, 230, 2. Heft, ausgegeben 13. 10. 1883. Da ursprünglich die Abhandlung: „*Zur Geschichte der Benzoltheorie*“ vorausging, war die oben gegebene Einleitung beträchtlich kürzer; sie umfaßte nur den einen Absatz. (A.)

²⁾ Berl. Ber. **2**, 365 (1869).

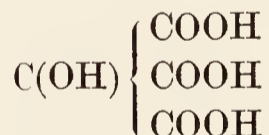
geworden, welches von allen Chemikern, die seitdem Gelegenheit hatten, über diesen Gegenstand zu schreiben, als gewichtiges Argument gegen meine Benzolformel angesehen wird. Ich meine die Bildung der Carboxytartronsäure aus Brenzcatechin.

„Im Jahre 1879 hatte Gruber¹⁾, als er Protocatechusäure in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure behandelte, die Bildung einer Säure beobachtet, welche die bemerkenswerthe Eigenschaft besitzt, ein nahezu unlösliches Natronsalz zu bilden. Später erhielt Barth²⁾ dieselbe Säure bei gleicher Behandlung des Brenzcatechins. In neuester Zeit fand sie Herzig³⁾ unter den Producten der Einwirkung von salpetriger Säure auf Guajacol.

„Gruber hatte, gestützt auf die Analyse des Natronsalzes und auf die Beobachtung, daß dieses Salz leicht in Kohlensäure und tartronsaures Natron zerfällt, die aus Protocatechusäure erhaltene Säure als Carboxytartronsäure bezeichnet und ihr die folgende Formel beigelegt:



Name und Formel wurden dann von Barth adoptirt und bald allgemein angenommen. Auch der Vertreter der Kolbe'schen Richtung, E. von Meyer⁴⁾, schloß sich dieser Ansicht in Betreff der Konstitution an; er wählte den allerdings passenderen Namen: Oxymethintricarbonsäure, der übrigens genau denselben Gedanken ausdrückt, und schrieb die Formel:



„Die Wichtigkeit, welche man dermalen der Carboxytartronsäure zuschreibt, beruht offenbar wesentlich auf den weitgehenden Schlüssen, die man aus ihrer Bildung aus Brenzcatechin ziehen zu können geglaubt hat. Barth knüpft an seine schönen Beobachtungen eine Reihe von Betrachtungen, die ich mit einigen unwesentlichen Kürzungen hier wiedergebe:

¹⁾ Ber. d. Wien. Acad. 9. Jan. 1879, **79**, II, 119; Berl. Ber. (1879) **12**, 514.

²⁾ Ber. d. Wien. Acad. 18. Nov. 1880, **82**, II, 1024; M. **1**, 869 (1880); Berl. Ber. (1881) **14**, 524.

³⁾ Ber. d. Wien. Acad. 9. Nov. 1882, **86**, II, 979; M. **3**, 825 (1882); Berl. Ber. (1883) **16**, 420.

⁴⁾ Kolbes Organische Chemie, von E. v. Meyer II, 129, 394 und 484.

„Faßt man die Bildung einer vier Kohlenstoffatome enthaltenden *dreibasischen Säure*, deren *Constitution nicht zweifelhaft sein kann*, aus Brenzcatechin in's Auge, so bieten sich zur Erklärung dieser Bildung nur zwei Annahmen:

„1) Der Benzolkern wird gesprengt, ein Rest C_3 nimmt am mittleren Kohlenstoffatom noch ein Kohlenstoffatom auf, und zugleich werden alle Endkohlenstoffe in Carboxyle verwandelt. Die Carboxytartronsäure entstünde also durch einen Aufbau aus einfacheren Resten, also durch Synthese, und zwar bei einem Proceß, der

als deutlicher Zersetzungsproceß erscheint, und unter Bedingungen, bei welchen es mehr als unwahrscheinlich erscheint, daß sich ein so labiler, leicht zersetzlicher Körper aus Bruchtheilen zusammensetze.

„2) Der Benzolkern zerfällt. Dasjenige Kohlenstoffatom, welches in der Carboxytartronsäure mit drei anderen gebunden ist, hat diese Bindungen schon im Benzolkern. Die Carboxytartronsäure ist also ein Zwischenproduct. Sie entsteht nicht durch Aufbau, sondern durch Abbau. Nur so läßt sich ihre Entstehung ungezwungen deuten.

„Es muß also im Benzol jedenfalls *ein* Kohlenstoffatom mit *drei* anderen verbunden sein. Dann muß aber dieselbe Annahme auch für die anderen fünf Kohlenstoffatome gemacht werden. Das Benzol enthält also nicht drei doppelte und drei einfache, sondern neun einfache Bindungen. Mit einem Wort, man muß die Ringformel oder Sechseckformel verlassen und zur Prismenformel übergehen.“

„Die Argumentation hat auf den ersten Blick etwas Bestechendes und sie ist auch, so weit ich sehen kann, von allen Chemikern, die seitdem über die Constitution des Benzols zu schreiben Gelegenheit hatten, als beweisend anerkannt worden¹⁾).



Abb. 99. Ludwig Barth von Barthenau
Das Bild ist den B. 24, III, 1089 entnommen.

¹⁾ Vgl. z. B. Beilstein, Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl. Bd. V,

„Sieht man etwas näher zu, so machen sich doch Bedenken geltend. „Zunächst hätte füglich der Versuch gemacht werden können, mit Zugrundlegung der alten Benzolformel die Bildung der Carboxytartronsäure zu erklären, ohne dabei den allerdings unwahrscheinlichen Wiederaufbau aus vorher entstandenen Bruchstücken anzunehmen. Ein leidlich analoger und die Erklärung vielleicht erleichternder Fall ist seit langer Zeit bekannt in der Bildung von Benzoësäure bei der Oxydation des Benzols ¹⁾. Da hier der Eintritt einer Carboxylgruppe in das Benzol unwahrscheinlich erschien, haben S c h u l t z und ich ²⁾ die Vermuthung ausgesprochen, es entstehe wohl vorübergehend Diphenyl und aus diesem bei weiterer Oxydation Benzoësäure. Dieser Annahme hat sich dann E. v. M e y e r angeschlossen ³⁾. Eine ähnliche Annahme hätte auch, und vielleicht mit größerer Wahrscheinlichkeit, für das Dioxybenzol: Brenzcatechin gemacht werden können, weisen doch die schönen Versuche H o f m a n n ' s ⁴⁾ über die Umwandlung des Dimethylpyrogallols in Cörulignon darauf hin, daß Oxybenzole unter Umständen leicht in Diphenylderivate übergehen. Man hätte also annehmen können, aus dem Brenzcatechin entstehe zunächst Tetraoxydiphenyl, aus diesem bei weiterer Oxydation Dioxybenzoësäure (Protocatechusäure) und dann, wie bei den G r u b e r ' s c h e n Versuchen, Carboxytartronsäure.

„Derartige Betrachtungen sind, wie ich nachher zeigen werde, gegenstandslos; sie hätten nur Zweck, wenn der Carboxytartronsäure die ihr zugeschriebene Constitution wirklich zukäme. Ein Zweifel an der Richtigkeit dieser Constitutionsformel scheint nun freilich Niemandem gekommen zu sein, und doch hätte man sich die Frage vorlegen können, ob eine tatsächliche Berechtigung zur Annahme dieser Constitutionsformel vorhanden ist.

„Schon der Umstand, daß aus dem Benzol, nach den bekannten

S. 173; L a u b e n h e i m e r, Grundzüge der organischen Chemie. S. 413; R. M e y e r, E r l e n m e y e r ' s Lehrbuch der organischen Chemie, Abt. II, S. 101; K o l b e ' s Lehr- und Handbuch der organischen Chemie, bearbeitet von E. v. M e y e r, S. 393, 394 und 484; R. M e y e r, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 1826 (1882).

¹⁾ „C a r i u s, Ann. **148**, 50 (1868)“ faßte die von ihm beobachtete Bildung der Benzoësäure und der Phthalsäure aus Benzol bei der Oxydation mit Schwefelsäure und Mangansuperoxyd als Synthese auf, die auf die Entstehung von Ameisensäure bei der Oxydation zurückzuführen sei. „C o q u i l l o n, Compt. rend. **80**, 1089 (1875)“.

²⁾ K e k u l é, Lehrbuch der organischen Chemie, III, 384.

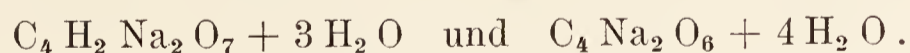
³⁾ K o l b e ' s Lehr- und Handbuch der organischen Chemie, bearbeitet von E. v. M e y e r.

⁴⁾ Berl. Ber. **11**, 335 (1878).

Versuchen von C a r i u s , Fumarsäure (Phenaconsäure) erhalten werden kann, hätte vorsichtig machen können; dabei spielt freilich die immer noch mysteriöse Trichlorphenomalsäure, über welche ich demnächst berichten zu können hoffe, eine wesentliche Rolle. Aber die Fumarsäure enthält immerhin, wie die Carboxytartronsäure, vier Kohlenstoffatome, und in ihr ist keines mit den drei anderen in directer Bindung anzunehmen. Man hätte also die Frage in Erwägung ziehen können, ob etwa der Carboxytartronsäure eine der Fumarsäure ähnliche Constitution zukomme.

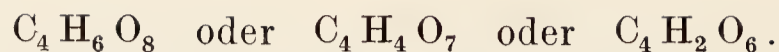
„Weiter konnte die Thatsache Verdacht erwecken, daß die Carboxytartronsäure nur ein Dinatriumsalz erzeugt, während sie als Oxytricarbonsäure doch wohl dreibasisch sein sollte. Dieses Natriumsalz war freilich in der Regel mittelst Natriumcarbonat dargestellt worden, aber schon G r u b e r hatte beobachtet, daß es von verdünnter Natronlauge nicht verändert wird, und B a r t h hatte weiter gefunden, daß man es sogar mittelst Natronhydrat darstellen kann. Dem von B a r t h untersuchten Barytsalz konnte keine Beweiskraft zugeschrieben werden. Wenn man auch annimmt, das analysirte Präparat sei ein einheitlicher Körper gewesen, so war doch immer zu bedenken, daß das Baryum unter Umständen basische Salze erzeugt und daß es bisweilen sogar den Wasserstoff von Hydroxylen zu ersetzen vermag.

„Die Versuche von G r u b e r und von B a r t h hatten offenbar nur die empirische Zusammensetzung des carboxytartronsauren Natrons festgestellt. Sie hatten gezeigt, daß dem krystallisirten Salz die empirische Formel $C_4H_8Na_2O_{10}$ zukommt. Da B a r t h 2 Mol. H_2O durch Erwärmen austreiben konnte, so lag zunächst eine Berechtigung zu der Annahme vor, das Salz sei $C_4H_4Na_2O_8 + 2H_2O$. Weil das Trocknen nur bei verhältnißmäßig niedrigerer Temperatur ausgeführt werden konnte, durfte man weiter mit einer gewissen Berechtigung annehmen, es sei nicht alles Wasser ausgetrieben worden. Man hatte dann die Wahl zwischen folgenden Formeln:

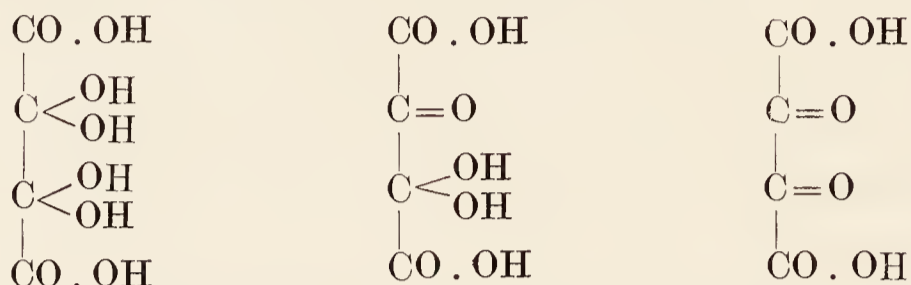


G r u b e r und B a r t h bevorzugten die erste dieser Formeln, weil sie die Zersetzung des Salzes in Kohlensäure und tartronsaures Natron als directe Spaltung deuten wollten. Man wird zugeben, daß die letzte Formel ebensowohl zulässig ist; nur muß dann die Annahme gemacht werden, die Spaltung erfolge unter Aufnahme von Wasser.

„Festgestellt ist also nur, daß die Carboxytartronsäure durch eine der drei folgenden Formeln ausgedrückt wird:

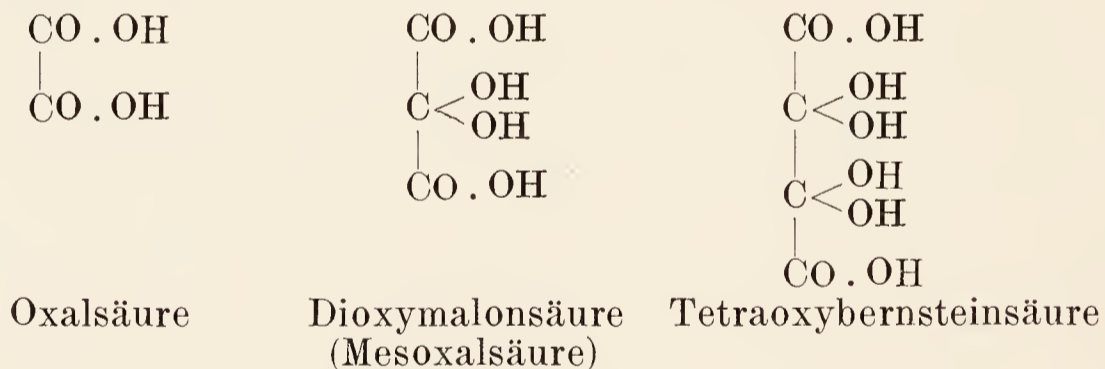


„Fragt man sich nun, ob eine dieser Formeln (oder vielleicht alle) so zergliedert werden kann, daß sie die Constitution einer *zweibasischen* Säure ausdrückt, welche in Kohlensäure und Tartronsäure zu zerfallen vermag, so kommt man zu Folgendem:

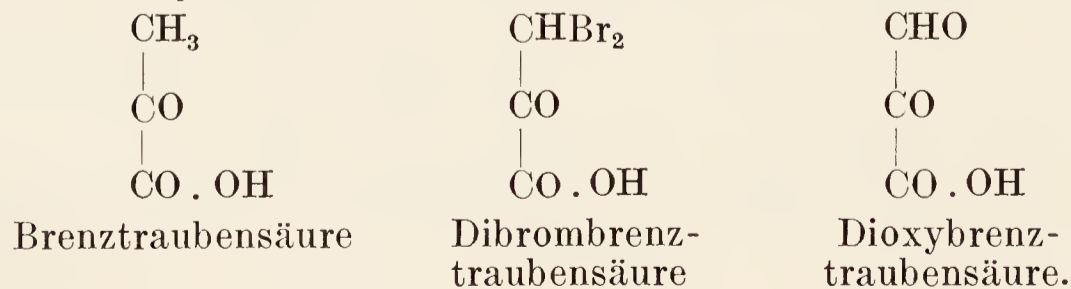


„Zunächst ist es einleuchtend, daß diese drei Formeln, nach allen an ähnlich constituirten Substanzen (z. B. Mesoxalsäure, Brenztraubensäure u. s. w.) gemachten Erfahrungen, offenbar denselben Körper ausdrücken, oder wenigstens Substanzen, die mit ausnehmender Leichtigkeit ineinander übergehen.

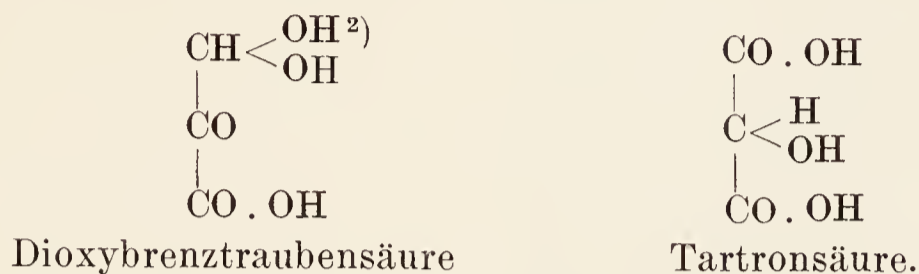
„Die Existenz einer derartigen Verbindung, die man als Dioxyweinsäure oder als Tetraoxybernsteinsäure bezeichnen könnte, kann a priori nicht für unwahrscheinlich gelten. Sie würde offenbar eine zweibasische Säure sein und sich in einfacher Weise an die Oxalsäure und Mesoxalsäure anschließen:



„Man sieht weiter, daß eine so constituirte Substanz bei Abspaltung von Kohlensäure aller Wahrscheinlichkeit nach Tartronsäure erzeugen muß. Es wird dann, wenn man für den Augenblick die letzte der drei oben gegebenen Formeln benutzt, in erster Linie die Säure $\text{COH}—\text{CO}—\text{CO}_2\text{H}$ gebildet, die man als eine Aldehydketonsäure bezeichnen könnte, und die zu der Brenztraubensäure in einfacher Beziehung steht, so zwar, daß sie als Dioxysäure der Brenztraubensäure erscheint:



„Nun weiß man durch die Versuche von Grim a u x ¹⁾, daß die aus Brenztraubensäure dargestellte Dibrombrenztraubensäure bei Behandlung mit Baryt nicht die ihr direct entsprechende Dioxybrenztraubensäure erzeugt, sondern daß statt dieser durch eine Art intramolecularer Atomverschiebung Tartronsäure gebildet wird:



„Danach darf man wohl annehmen, daß auch bei anderen Reaktionen, bei welchen eigentlich Dioxybrenztraubensäure gebildet werden sollte, statt dieser Tartronsäure entstehen werde.

„Diese Betrachtungen müßten es wahrscheinlich machen, daß die Carboxytartronsäure nichts anderes ist als Dioxyweinsäure, oder, was dasselbe besagt, Tetraoxybernsteinsäure.

„Wenn diese Vermuthung richtig ist, so muß sich die Carboxytartronsäure zu Weinsäure reduciren und umgekehrt durch Oxydation aus Weinsäure darstellen lassen.“

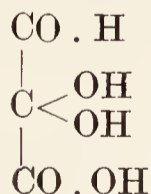
Nunmehr folgt die Beschreibung der Versuche, bei denen ihm sein damaliger Privatassistent Hugo Schrötter ³⁾ wertvolle Hilfe geleistet hat.

„Umwandlung der Carboxytartronsäure in Weinsäure.“

Durch Reduktion des carboxytartronsauren Natrons mit Zink und Salzsäure entstand ein Gemisch von Traubensäure und *inaktiver Weinsäure*, als Nebenprodukt trat in sehr geringer Menge Tartronsäure auf.

¹⁾ Bull. soc. chim. [2] **27**, 440; Berl. Ber. **10**, 903 (1877).

²⁾ In der Abhandlung ist die Formel irrtümlich



geschrieben; Band II, 726. (A.)

³⁾ Vgl. S. 454. Hugo Schrötter, ein Neffe von Anton Schrötter, Ritter von Kristelli, dem Entdecker des roten Phosphors, am 11. Sept. 1856 in Olmütz geboren, starb am 7. Juli 1911 in Graz als außerordentlicher Professor der pharmazeutischen Chemie. Vgl. Pogg. Hdw. IV, ^{*}1356.



Abb. 100. Hugo Schrötter.

Den zweiten Abschnitt der
• Versuche

„*Bildung von Carboxytartronsäure aus Weinsäure*“

leitet folgende Betrachtung ein:

„Die Beobachtung, daß die Carboxytartronsäure bei Reduc-tion Traubensäure und inactive Weinsäure liefert, mußte selbstverständlich die Wahrscheinlichkeit der oben ausgesprochenen Ansicht erhöhen, die Carboxytartronsäure sei als Dioxyweinsäure aufzufassen und sie könne vielleicht durch Oxydation einer der Weinsäuren erhalten werden. Hier warf sich nun zunächst die Frage auf, ob wohl alle Modificationen der Weinsäure geeignet sein würden, Carboxytartronsäure zu liefern

oder ob etwa nur einzelne dieser Modificationen, vielleicht gerade die Traubensäure, im Stande sein würden, eine solche Umwandlung zu erleiden. Nun ist aber nach den jetzt ziemlich allgemein angenommenen Ansichten über die Constitution der Kohlenstoffverbindungen nur eine Art von Dioxyweinsäure denkbar, und es ist kein Grund ersichtlich, warum die verschiedenen Modificationen der Weinsäure verschiedene Dioxyderivate liefern sollten. Es wurde deshalb zunächst und vorläufig ausschließlich nur die am leichtesten zugängliche Modification, die gewöhnliche Weinsäure, in Arbeit genommen.“

„Die Versuche, durch vorsichtig geleitete langsame Oxydation die Weinsäure in Carboxytartronsäure überzuführen, sind bis jetzt ohne Resultate geblieben.“

„Nun liefert bekanntlich die aus Weinsäure darstellbare Nitroweinsäure bei freiwilliger Zersetzung Tartronsäure. Es lag also der Gedanke nahe, bei dieser Zersetzung könne als Zwischenproduct Carboxytartronsäure gebildet werden.“

Der Versuch gelang. Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitro-

weinsäure mit einer Lösung von salpetriger Säure in Alkohol und überläßt das Gemisch bei Zimmertemperatur sich selbst, so enthält es nach mehreren Tagen eine beträchtliche Menge von Carboxytartronsäure. Man schüttelt die ätherische Lösung mit Eiswasser und fällt durch Zusatz von Natriumcarbonat zur wäßrigen Schicht das carboxytartronsaure Natron aus¹⁾. Erhitzt man das unlösliche carboxytartronsaure Natron mit Wasser auf 50 bis 60°, so tritt eine lebhafte Entwicklung von Kohlensäure ein und die klare Lösung gibt mit essigsauerm Blei und mit salpetersauerm Silber weiße krystallinische Niederschläge von tartronsauerm Blei und tartronsauerm Silber.

„Zusammensetzung der Carboxytartronsäure“²⁾. Kekulé beschränkte sich auf eine sorgfältige Untersuchung des Verhaltens des carboxytartronsauren Natrons beim Erhitzen. Das Salz verliert beim Trocknen zunächst nur Wasser; dann aber, ehe alles Wasser ausgetrieben ist, auch Kohlensäure. „Dabei bildet ein Theil des Salzes unter Austritt von Kohlensäure tartronsaures Natron; ein anderer aber ohne Abscheidung von Kohlensäure einen Körper, der bei Einwirkung von Wasser tartronsaures Natron und Kohlensäure liefert.“

Schlußbemerkungen.

Nach einem Hinweis auf die Ergebnisse seiner Arbeit: Die Umwandlung der Carboxytartronsäure in Traubensäure und inaktive Weinsäure und ihre Bildung aus Nitroweinsäure, schließt Kekulé mit folgenden Ausführungen:

„Sie zeigen, daß sie als Dioxyweinsäure oder Tetraoxybernsteinsäure aufzufassen und zu bezeichnen ist.

„Was nun die Schlüsse angeht, die aus der Bildung dieser Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin auf die Constitution des Benzols gezogen werden können, so scheint mir die Sache folgendermaßen zu liegen.

„Da die Dioxyweinsäure (Carboxytartronsäure) kein Kohlenstoffatom enthält, welches mit drei anderen Kohlenstoffatomen in directer

¹⁾ Kekulé weist darauf hin, daß nur ausnehmend wenige unlösliche Natronsalze bekannt geworden sind und erinnert „an die relativ schwache Löslichkeit des oxalsauren Natrons“. Fenton empfahl, die Dioxyweinsäure als Reagens auf Natrium anzuwenden. Journ. of Chem. **67**, 48 (1895); **73**, 167 (1898).

²⁾ Victor Meyer, K. v. Auwers und Lash Miller lehrten die freie Dioxyweinsäure $\text{COOH} \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{C}(\text{OH})_2 \cdot \text{COOH}$ durch Zersetzung des fein gepulverten Natriumsalzes unter sehr sorgfältig getrocknetem Aether mit der genügenden Menge trockenem Salzsäuregas bereiten. B. **22**, 2015 (1889).

Bindung steht, so ist ihre Bildung aus Brenzcatechin kein Argument gegen die von mir ursprünglich ausgesprochene Ansicht über die Constitution des Benzols.

„Ich will damit nicht behaupten, die Erkenntniß der Constitution der sogenannten Carboxytartronsäure *beweise* die Richtigkeit dieser Ansicht und das Irrthümliche der durch die Prismenformel ausgedrückten. Man *kann* die Bildung einer Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin erklären, selbst wenn man die sogenannte Prismenformel für richtig hält; ebenso wie man die Bildung einer wahren Carboxytartronsäure bei Annahme der sogenannten Sechseckformel hätte deuten können. Dabei ist indeß wohl kaum zu verkennen, daß sich die Bildung der Dioxyweinsäure aus Brenzcatechin *leichter* erklären läßt, wenn man für das Benzol die Sechseckformel, als wenn man die Prismenformel annimmt.“

Versetzen wir uns im Geiste in die Zeit — Anfang der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts — zurück, in denen diese drei Abhandlungen Kekulé's entstanden sind, die in ihrem innigen Zusammenhang durch ihre strenge Beweisführung, verbunden mit überlegener Sachkenntnis den Eindruck eines einheitlichen Kunstwerkes in dem Leser hervorrufen. Damals erreichten die Angriffe Kolbe's auf Kekulé ihren Höhepunkt in einem großen, in vier Abteilungen in dem von Kolbe geleiteten Journal für praktische Chemie veröffentlichten Aufsatz: „*Meine Betheiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie*“¹⁾, den er, um ihn in weitere Kreise zu verbreiten, auch als Broschüre bei Barth, Leipzig 1881, unter dem Titel: „*Zur Entwicklungsgeschichte der theoretischen Chemie*“ erscheinen ließ. Mit dieser Schrift Kolbe's, in der die Angriffe auf Kekulé abwechseln mit einer peinlich berührenden, selbstgefälligen Anerkennung eigener Leistungen, beschäftigen sich hauptsächlich die letzte Hälfte der Abhandlung: *Zur Geschichte der Benzoltheorie* und die erste Hälfte der Abhandlung: *Zur Geschichte der Valenztheorie*.

Der Gegensatz zwischen Kekulé und Kolbe geht bis auf das Jahr 1854 zurück, in dem Kekulé's berühmte Abhandlung: „*Notiz über eine neue Reihe schwefelhaltiger organischer Säuren*“²⁾ erschien, auf die er den Ursprung der Valenztheorie zurückführt. In demselben Jahr griff Kolbe,

¹⁾ J. pr. Ch. [2] 23, 305—323; Forts. 353—379; Forts. 489—496; Schluß 24, 374—425 (1881). ²⁾ A. 90, 309 (1854).

wie ich bei der Besprechung der Thiaccetsäure-Arbeit mitteilte — vgl. S. 43 —, die Typentheorie an in einer Abhandlung: „*Kritische Bemerkungen zu Williamson's Wasser-Aether und Säure-Theorie*“¹⁾. Sowohl Gerhardt²⁾ als Williamson³⁾ blieben Kolbe die Antwort nicht schuldig und setzten mit überzeugender Klarheit die Gründe auseinander, die zur Annahme der Formel H_2O statt HO für Wasser führen und zur Annahme der sogenannten großen Atomgewichte $C = 12$, $O = 16$, $S = 32$ zwingen, gegenüber der damals in Deutschland allgemein verwendeten Atomgewichte $C = 6$, $O = 8$, $S = 16$. Kolbe ließ sich nicht bekehren. Allein er mußte immer mehr erkennen, daß auch in Deutschland seine Gefolgschaft selbst unter seinen Schülern dahinschwand.

Auch der auf Kekulé's Anregung 1860 nach Karlsruhe zusammengerufene erste Internationale Chemikerkongreß brachte noch keine Eini-gung zu Wege, wohl aber beschloß man, die durchstrichenen Zeichen Θ , Θ , S für die großen Atomgewichte anzuwenden. Rasch brachen sich in den nächsten Jahren die Cannizzaro'schen Ausführungen über die Bedeutung der Avogadro'schen Hypothese für die Bestimmung der Molekulargewichte Bahn. Kolbe war dem Karlsruher Kongreß ferngeblieben und verwendete in seinen Abhandlungen seine Paarlingsformeln mit den kleinen Atomgewichten, den Aequivalentgewichten: $C = 6$, $O = 8$, $S = 16$. Den Zeitpunkt, an dem Kolbe endlich die Gerhardt'schen großen Atomgewichte als richtig erkannte, kann man genau feststellen. In seinem Buche: „*Das chemische Laboratorium der Universität Leipzig und die seit 1866 darin ausgeführten chemischen Untersuchungen*“, Braunschweig, Verlag von Friedrich Vieweg & Sohn, 1872, schließt Seite XLVIII das die chemischen Untersuchungen einleitende Kapitel mit folgendem Satz:

„Noch sei erläuternd bemerkt, daß ich in den Abhandlungen aus den Jahren 1866 bis 1869, wo ich die Atomgewichte des Kohlenstoffs, Sauerstoffs, Schwefels und einiger anderer Elemente noch halb so groß annahm, als jetzt, eine Umbildung speziell der chemischen Formeln und Gleichungen für nötig gehalten habe, so daß nunmehr in allen Abhandlungen dieselben Atomgewichte für die gleichen Elemente gebraucht sind.“

Natürlich gewannen dadurch auch manche theoretische Betrachtungen ein ganz anderes Ansehen und eine geänderte Bedeutung, die sie

¹⁾ A. 90, 46 (1854).

²⁾ A. 91, 198 (1854).

³⁾ A. 91, 201 (1854).

vorher nicht haben konnten. Jedenfalls hatte Kolbe damit in die Bahnen der von ihm so sehr bestrittenen Typentheorie eingelenkt und wäre auf dem besten Weg gewesen, sich der Strukturchemie zuzuwenden. Aber diesen letzten Schritt verweigerte er hartnäckig. Er blieb bei der Annahme der geschlossenen Sonderexistenz der Radikale, die er meist in Klammern eingeschlossen nebeneinander reiht. Wir sehen daher, daß Kekulé gegen den Schluß seiner Abhandlung: *Zur Geschichte der Benzoltheorie* den Nachweis erbringt, daß eine Verschiedenheit der Ansichten von Kolbe und der Valenz- oder Strukturtheorie in Bezug auf die Rolle der Radikale zum Beispiel bei Methyl nur darin besteht, daß Kolbe schließt: „das“ — einwertige Radikal — „Methyl ist also fähig, als Ganzes ein Atom Wasserstoff zu substituieren.“ Die Valenz- und Strukturtheorie sagt: „Das Methyl hat also die Fähigkeit, gerade durch diese eine noch ungesättigte Verwandtschaft sich an andere Atome zu binden.“

Dasselbe Verfahren in seinen alten Abhandlungen, die Formeln unter Anwendung der Atomgewichte $C = 12$, $O = 16$, $S = 32$ umzuändern, befolgte auch Edward Frankland in seinem Werke: *Experimental researches in pure, applied and physical Chemistry*, London, John van Voorst, 1877. Besonders die Formeln in Frankland's alten Abhandlungen aus dem Gebiete der organischen Chemie gewinnen dadurch ein strukturchemisches Aussehen. In dieser Schrift reklamiert, wie wir sahen, Frankland die Entdeckung des Gesetzes der Atomigkeit im Jahre 1852 und in Gemeinschaft mit Kolbe seine Anwendung auf die Verbindungen des Kohlenstoffs.

Auf die darauffolgenden Betrachtungen Kekulé's paßt das Urteil von Albert Lange¹⁾, das er über das Kapitel in Kekulé's Lehrbuch (1. Lief. erschienen 1861) S. 55: „Grenze von Thatsache und Hypothese“ gefällt hat. Lange schreibt dort: „Mit musterhafter Klarheit versuchte Kekulé in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (1861) die Grenze zwischen Hypothese und Thatsache den Chemikern ins Bewußtsein zurückzurufen.“ Diese musterhafte Klarheit zeichnet auch Kekulé's Erörterung der Ansprüche von Kolbe auf die Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und von Frankland auf die Entwicklung der Valenztheorie aus. Ich hebe hier nur die folgenden Stellen aus der Abhandlung zur Geschichte der Valenztheorie hervor:

¹⁾ Vgl. Seite 156.

„Wenn man die Bedeutung der geistvollen Betrachtungen, die Frankland im Jahre 1852 anstellte, richtig würdigen will, muß man sich im Geist auf den Standpunkt jener Zeit zurückversetzen. Man muß aber auch auf diesem Standpunkt stehen bleiben, und darf den damals gebrauchten Worten nicht einen Sinn unterlegen, den sie weder hatten noch haben konnten.“ Hierauf setzt Kekulé auseinander, wie man die damaligen theoretischen Ansichten Frankland's aufzufassen habe, und führt Folgendes aus: „Dann ist weiter zu berücksichtigen, daß die meisten Chemiker im Jahre 1853 die Begriffe von Atom und von Äquivalent noch nicht scharf unterschieden, und daß auch Frankland einen derartigen Unterschied nicht macht, sondern bald von Atomen, bald von Äquivalenten spricht, während die Valenztheorie eine scharfe Unterscheidung der beiden Begriffe voraussetzt.“

„Frankland argumentiert mit einem falschen Atomgewicht des Sauerstoffs, und hätte auch für ein falsches Atomgewicht des Antimons etc. argumentieren können. Sein Gesetz hat eben mit den Atomen nichts zu thun. Es bezieht sich, soweit der Körper, dessen Sättigungscapazität bestimmt werden soll, in Betracht kommt, auf diejenige relative Menge, die man als Radical ansieht. Es konnte deshalb von Frankland und Kolbe auf das aus zwei Atomen Kohlenstoff bestehende Radical Carbonyl angewendet werden. Das Gesetz bezieht sich andererseits, in Betreff der sich bindenden Elemente oder Radicale, wiederum nicht auf die Atome, sondern auf die Äquivalente. Es ist richtig für die Äquivalente, aber falsch für die Atome; also falsch in der von Frankland ursprünglich gegebenen Form.“

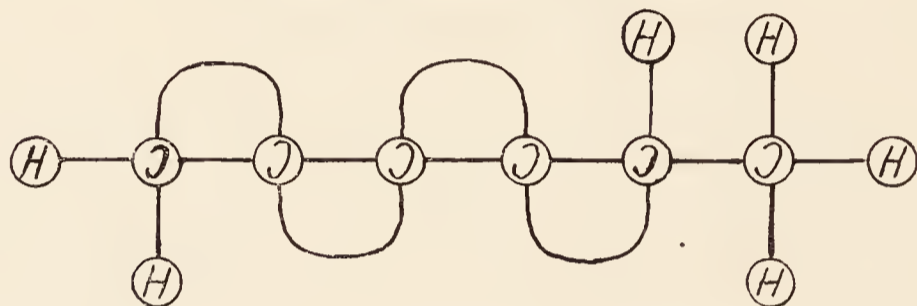
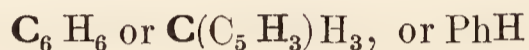
Frankland, vorurteilsfreier als Kolbe, hatte sich schon im Anfang der sechziger Jahre rückhaltlos der Valenztheorie angeschlossen. In seiner Abhandlung: Vorläufige Notiz über die Synthese der Leuzinsäure¹⁾, gelesen vor der London Royal Society am 15. Januar 1863, bedient er sich der Formeln mit $C = 12$, $O = 16$. Dazu mag beigetragen haben, daß er in wissenschaftlichem Verkehr in London mit Alex. Williamson stand und daß er mit Odling²⁾, seinem Nachfolger auf dem Lehrstuhl der Chemie am St. Bartholomews-Hospital, eng be-

¹⁾ A. 126, 109 (11. 4. 1863).

²⁾ Sketches from the Life of Edward Frankland edited and concluded by his two daughters M. N. W. and S. J. C. London, Spottiswood & Co. Ltd. 1902 (pag. 288). William Odling by J. E. Marsh, Trans. chem. Soc. 119, 553 (1921).

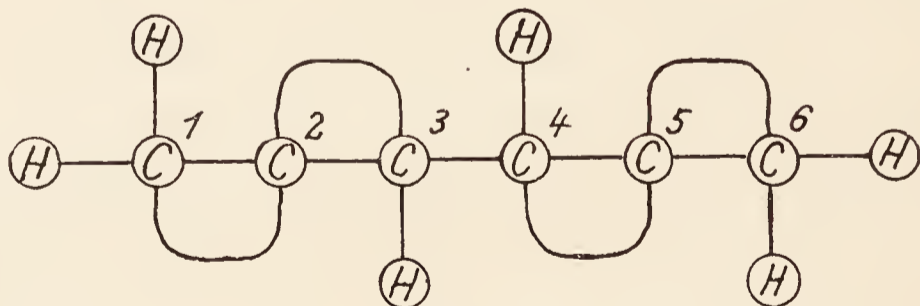
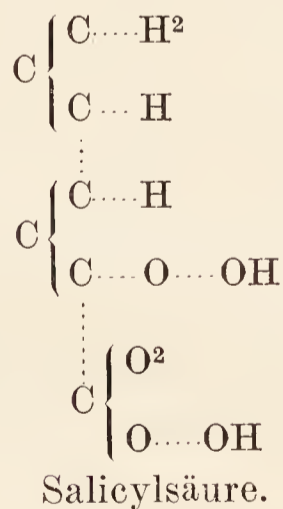
freundet war. In seinem Lehrbuche: „Lecture Notes for chemical students: embracing Mineral and Organic Chemistry“¹⁾ verwendet Frankland in ausgedehntem Maße graphische Strukturformeln, wobei er die Formeln von Crum Brown den von Kekulé eingeführten vorzieht. An sich ist diese Wandlung in Frankland's Ansichten nicht zu verwundern, da er die Ueberzeugung gewonnen hatte, daß er eigentlich der Urheber der Valenztheorie sei. Um nur ein Beispiel von Frankland's graphischen Strukturformeln zu geben, entnehme ich seinem Lehrbuch folgende Stelle über das Benzol.

„Benzol, Benzene, Benzine, Phenyllic Hydride, Bicarburet of Hydrogen.“



Frankland kannte also damals noch nicht Kekulé's 1865 erschienene Abhandlung: Ueber die Constitution der aromatischen Verbindungen.

Ganz ähnlich hat Archibald Scott Couper²⁾ 1858 den Benzolkern der Salicylsäure formuliert. Ich übersetze die Formel der Salicylsäure von Couper in eine Crum Brownsche graphische Formel und ersetze sowohl Hydroxyl als Carbonyl durch je ein Wasserstoffatom:

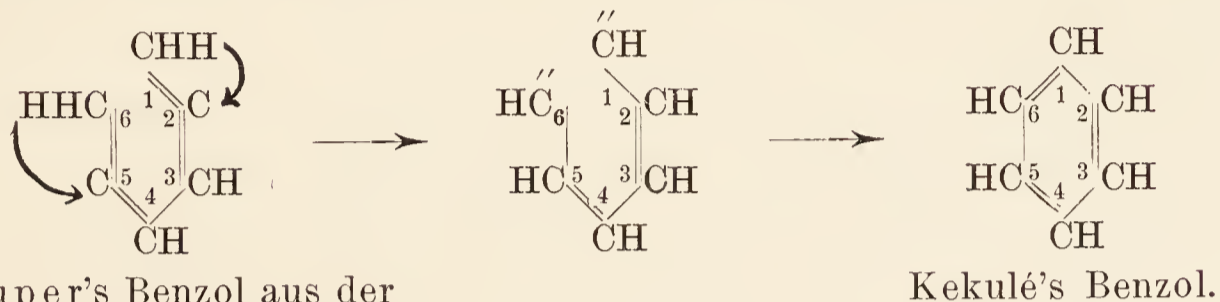


Benzol.

¹⁾ S. 238. London 1866.

²⁾ Edinburgh New Philos. Journal [2] 8, 213—217 (1858); Proc. Royal Soc. Edinburgh. Vol. XXIX — Part. IV — (No. 13) 193—273 (1909): Life and Chemical Work of Archibald Scott Couper. By Richard Anschütz.

Couper's Benzolformel ist symmetrischer als die von Frankland. Numerieren wir die 6 Kohlenstoffatome von Couper's Benzolformel und ordnen sie in den Ecken eines Sechsecks an, so sieht man auf den ersten Blick, daß man nur je ein Wasserstoffatom von C₁ und C₆ an C₂ und C₅ zu verschieben nötig hat, um an C₁ und C₆ je zwei Valenzen zur Ringbildung frei zu machen. Vollzieht man die Ringbildung, so hat man Kekulé's Benzolformel:

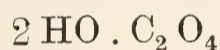


Couper's Benzol aus der Salicylsäureformel abgeleitet.

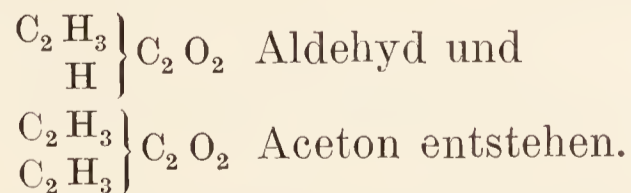
Kekulé's Benzol.

Die Vorhaltungen, die Kolbe den Anhängern der Structurchemie macht, passen also auch auf seinen guten Freund Frankland.

Der Grund, warum Kolbe so zäh an der Sonderexistenz der Radikale in den chemischen Verbindungen festhielt, ist vielleicht von folgendem Gesichtspunkt aus zu begreifen: Nur wenn in der Kolbe'schen Formel der Kohlensäure, auf die er seinen Anspruch der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs vor Kekulé erkannt zu haben begründet,



die beiden Moleküle Wasser einer- und das Radikal C₂O₄ andererseits eine Sonderexistenz führen, läßt sich für das Radikal Carbonyl C₂ die Vierwertigkeit ableiten. Unverständlich bleibt es aber auch mit dieser Annahme, warum beim Ersatz von einem O (=8) in dem Radikal C₂O₄ durch Methyl C₂H₃ ein Molekül HO aus der Formel 2HO · C₂O₄ verschwinden muß, damit die Formel HO (C₂O₃) C₂H₃ für Essigsäure entsteht. Warum beim Ersatz eines zweiten O (=8) in C₂O₃ der Essigsäure durch H oder C₂H₃ das zweite von der Kohlensäure herrührende Molekül HO wegfallen muß, damit



Bei diesem Streit um die Erkenntnis der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs haben Frankland, Kolbe und Kekulé die von mir im Anschluß an Kekulé's erste theoretische Abhandlung: *Ueber die sog. ge-*

paarten Verbindungen und die Theorie der mehratomigen Radikale besprochene¹⁾ Abhandlung von William Odling: „On the constitution of Hydrocarbons“ nicht berücksichtigt, in der er neben die Gerhardt'schen Typen HCl , H_2O , H_3N den Typus H_4C stellt. Auch bestreitet Odling die Notwendigkeit der Annahme selbständig existierender zusammengesetzter Radikale in den Verbindungen, z. B. der Radikale: CH_3 , CH_2 , CH im Methan. Er faßt die Radikale ganz so auf, wie später Kekulé, als die bei den Umsetzungen gerade unangegriffen bleibenden Reste.

Verfolgt man die in den Bänden des Journals für praktische Chemie, dessen Schriftleitung Kolbe übernommen hatte, seitdem erschienenen unaufhörlichen Angriffe Kolbes auf die valenztheoretischen Betrachtungen Kekulés und seiner Anhänger, so muß es auffallen, daß keiner der Angegriffenen den Fehdehandschuh aufnahm. Die Schüler warteten auf den Meister, Kekulé aber hatte mehrfach früher erklärt, daß er eine Polemik mit Kolbe so lange es irgend möglich sei, vermeiden würde. Nur als in dem Journal für praktische Chemie ein „*Vertrauliches Schreiben an Professor Kolbe*“²⁾ erschien, unterzeichnet mit Dr. R., das Kolbe verfaßt hatte und in dem Kekulé sowohl als van't Hoff angegriffen sind, erwiderte Kekulé dem Anonymus³⁾. Allein in dem langen Aufsatz Kolbes: *Meine Beteiligung an der Entwicklung der theoretischen Chemie* schien das Maß des für Kekulé Erträglichen endlich überschritten, und er beschloß, die darin von Kolbe für sich und Frankland erhobenen Ansprüche zu widerlegen, und damit den Verdächtigungen Kolbes den Boden zu entziehen. Nur wollte Kekulé den Zeitpunkt abwarten, in dem er die historischen Betrachtungen einer Experimental-Untersuchung vorausschicken und sie zwanglos damit verknüpfen könne.

Während der Reihe von Jahren, in denen ich dem großen Denker zur Seite stehen durfte, hatte sich Kekulé daran gewöhnt, mit mir auch die ihn bewegenden wissenschaftlichen Fragen und Aufgaben auf abendlichen Spaziergängen zu erörtern. Ich bekam so einen Einblick in seine Gedankenarbeit. Da damals seine vortreffliche Bibliothek, die nach seinem Tode die Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.

¹⁾ S. 109.

²⁾ Vgl. S. 478; J. pr. Ch. [2] 16, 467 (1877).

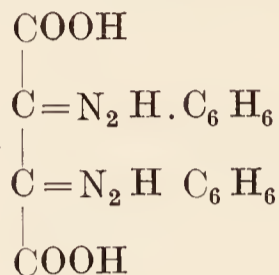
³⁾ J. pr. Ch. [2] 17, 157—163 (1878): Nachtrag zu dem vertraulichen Schreiben des Dr. R. von H. Kolbe; vgl. S. 479.

erworben und in Leverkusen bei Köln aufgestellt haben, sich neben Kekulé's Privatlaboratorium in seinem Direktorzimmer befand, so war es u. a. oft meine Aufgabe, die Literaturstudien vorzubereiten. Allmählich gestalteten sich dann Kekulé's Gedankenreihen, die er seinem selten treuen Gedächtnis so fest einzuprägen verstand, daß er meist schon an der ersten Niederschrift wenig zu verbessern hatte. Ohne sich über Kolbe's Angriffe sonderlich aufzuregen, entstanden im Verlaufe der Jahre 1882 und 1883 seine beiden Abhandlungen: Zur Geschichte der Benzoltheorie und Zur Geschichte der Valenztheorie. Als dann Kekulé im Sommer 1883 der verblüffende Nachweis gelang, daß die Carboxytartronsäure nichts anderes als Dioxyweinsäure oder Tetraoxybernsteinsäure ist, beschloß er, die beiden fertig daliegenden historischen Abhandlungen der Experimental-Untersuchung: Ueber die Carboxytartronsäure und ihre Bedeutung für das Benzol vorzuschicken und in dieser Reihenfolge die drei Abhandlungen in Liebig's Annalen erscheinen zu lassen, deren Mitherausgeber er kurz nach Liebig's Tod seit 1874 geworden war.

Ich habe es für durchaus verfehlt gehalten, daß Kekulé dem dringlichen Rat seines Freundes und Landsmannes Volhard, dem damaligen geschäftsführenden Herausgeber der Annalen folgend, seine beiden kritischen Abhandlungen zurückgezogen hat. Denn kein anderer Fachgenosse konnte einen so tiefen Einblick in das Werden der Valenztheorie haben als ihr Schöpfer, keiner war seiner ganzen überragenden Stellung in der Wissenschaft nach berufener als er, den Streit durch seine überzeugenden Darlegungen zu beenden. Seine Schüler aber hat Kekulé's Schweigen enttäuscht und bedrückt. In der Tat hat keines der neueren Werke über die Geschichte der organischen Chemie die Beziehungen der Leistungen von Frankland und von Kolbe zur Entwicklung der Valenztheorie so darzustellen vermocht, wie Kekulé in seinem Aufsatz: Zur Geschichte der Valenztheorie, der damit zu einem der bedeutendsten Dokumente für die künftige Geschichte dieser Theorie werden wird.

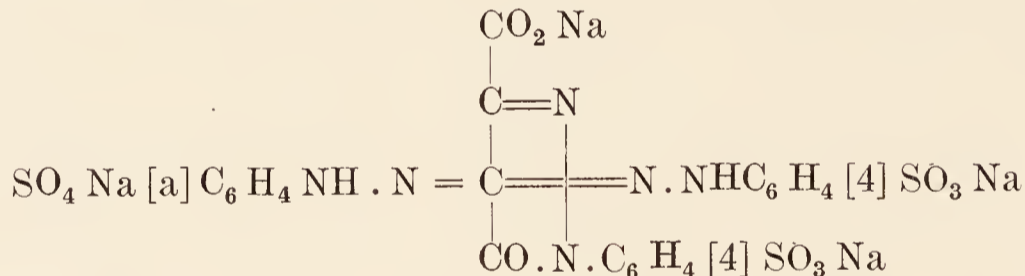
Sobald Kekulé in der Carboxytartronsäure die Dioxyweinsäure oder Tetraoxybernsteinsäure erkannt hatte, war der Reiz, sich mit ihr zu beschäftigen, für ihn weggefallen, so sehr auch die aus der Weinsäure leicht zugänglich gewordene merkwürdige Verbindung zu weiteren Versuchen einzuladen schien.

Schon 1884 fand J. H. Ziegler, daß die Bioxyweinsäure mit Phenylhydrazin-p-sulfosäure einen prächtigen Orange-Farbstoff liefert, dessen Natriumsalz unter dem Namen *Tartrazin* in den Handel gebracht wurde¹⁾. Die vorher nur theoretisch wichtige Dioxyweinsäure wurde dadurch auch für die Teerfarbenindustrie von Bedeutung. Ziegler und M. Locher²⁾ sahen 1885 in dieser Substanz das Dinatriumsalz der p-Disulfosäure der „Diphenylizin-dioxyweinsäure“:



Ziegler erhielt 1893 das Tartrazin auf einem zweiten Weg durch Umsetzung des Produktes von Oxalessigester und phenylhydrazin-p-sulfosaurem Natrium mit dem Diazid der Sulfanilsäure³⁾.

R. Anschütz bewies 1897, daß das Tartrazin kein Osazon, sondern das Trinatriumsalz des 1-p-Sulfoxyphenyl-3-carboxyl-4-p-sulfoxyphenylhydrazono-pyrazolons:



ist⁴⁾; auf die Osazonbildung erfolgte sofort Lactazam- oder Pyrazolonbildung. Damit war festgestellt, daß das Chromogen der Tartrazinfarbstoffgruppe das Phenylhydrazon des 1-Phenyl-4-oxypyrazolons ist.

Nach Kekulé bildet sich bei Umwandlung der Dioxyweinsäure in Tartronsäure zunächst der Halbaldehyd der Mesoxalsäure, der sich dann in Tartronsäure umlagert. Im Hinblick auf diese Annahme ließ R. Anschütz Harnstoff auf die Dioxyweinsäure einwirken, um dadurch vielleicht auf einem neuen kurzen Weg Harnsäure — das Diureid des Halb-

1) D. R. P. 34294 B. A. S. J.; vgl. Berl. Ber. **19**, III, 74. Ref. (1886).

2) Berl. Ber. **20**, 834 (1887).

3) Engl. Patent 5693.

4) A. **294**, 219 (1896); vgl. A. **299**, 100 (1897): Ueber Tartrazine; von R. Gnehm und L. Benda. Die Pyrazolfarbstoffe von Georg Cohn. Stuttgart. Verlag von Ferdinand Enke, 1910.

aldehyds der Mesoxalsäure — synthetisch zu gewinnen. Allein es entstand, wie er 1892 im Verein mit Geldermann zeigte, *Hydantoïn*¹⁾.

Um die Abspaltung von Kohlensäure bei dieser Reaktion zu vermeiden, schien es zweckmäßig, die Ester der Dioxyweinsäure zu verwenden. R. Anschütz und Emilio Parlatto²⁾ zeigten 1892, daß bei der Destillation der von Chlornatrium getrennten Einwirkungsprodukte von Chlorwasserstoffgas und Methyl- bzw. Aethylalkohol auf dioxyweinsaures Natrium statt der erwarteten Dioxyweinsäure der Methyl- und Aethylester der entsprechenden Diketonsäure als orangegefärbte Flüssigkeiten entstehen.

Als Kekulé diese Ester sah und mit dem Verfasser über den Namen der Säure $[-CO \cdot COOH]_2$, von der sie sich ableiten, sprach, war er durchaus gegen die Bezeichnung *Diketobernsteinsäure*, weil in diesem Namen die zwei mittleren Kohlenstoffatome zweimal benannt würden. Er schlug nach kurzer Ueberlegung vor, ganz allgemein dem doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoffatom den Namen *Oxo*-Sauerstoff₃) zu geben, also die Säure *Dioxobernsteinsäure* zu nennen. Dieser sehr zweckmäßige Vorschlag Kekulé hat sich bekanntlich völlig in der organischen Chemie eingebürgert.

Versetzt man die Dioxo-bernsteinsäure-äthylester mit der diäquimolekularen Menge Wasser, so entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eine farblose Flüssigkeit. Offenbar hat sich dabei der *Tetraoxybernsteinsäure-äthylester* gebildet, der sich bei dem Versuch, ihn unter 12 mm Druck zu destillieren, unter Abspaltung von Wasser in den Dioxobernsteinsäure-äthylester zurückverwandelt.

R. Anschütz und Hermann Pauly⁴⁾ zeigten 1895, daß aus

1) A. 254, 258 (1889). 2) Berl. Ber. 25, 1975 (1892).

3) Berl. Ber. 25, 1975 (1892). Kekulé wußte damals nicht, daß Kolbe schon früher den Ausdruck „*Oxo*“ für Sauerstoff, freilich in ganz anderer Beziehung angewendet hatte. Bei der Durchsicht von Kolbes Abhandlung: „Ueber die chemische Constitution der Diglykolsäure und verwandter Verbindungen“. J. pr. Ch. [2] 2, 390 (1870) fand ich folgende Stelle: „In diesem Sinne bezeichne ich

die Diglykolsäure als Oxodiessigsäure¹⁾ und wähle die Formel: $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{CH}_2 \end{array} \right] \begin{array}{l} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{array}$

zum symbolischen Ausdruck jener Vorstellung.“ Dazu merkt Kolbe an:

„Ich umgehe hier absichtlich den Namen Oxydiessigsäure, weil derselbe zu einer Mißdeutung Veranlassung geben könnte, da man unter Oxyverbindungen solche zu verstehen pflegt, welche Hydroxyl im Radical enthalten.“

4) B. 28, 64 (1895).

dem Dioxybernsteinsäure-äthylester und Phenylhydrazin unter geeigneten Bedingungen drei isomere *Osazone* entstehen; es war dies das erste Beispiel von *Osazon-stereo-isomerie*.

Die Reaktion von Harnstoff und Thioharnstoff auf Dioxybernsteinsäure-ester untersuchte R. A n s c h ü t z im Verein mit H. G e i s e n - h e i m e r¹⁾, ohne daß es gelang, auf diesem Weg Purinsubstanzen zu bekommen, worauf hier im Vorübergehen hingewiesen sei.

Ueber die Trichlorphenomalsäure und die Constitution des Benzols²⁾, von Aug. Kekulé und Otto Strecker³⁾.

Nicht weniger glücklich als die Untersuchung der Carboxytartronsäure, führte Kekulé im Verein mit S t r e c k e r die experimentelle Aufklärung der Konstitution der Trichlorphenolmalsäure durch; es war seine letzte Arbeit, die er zur Lösung des Benzolproblems unternommen hat.

C a r i u s, dem Entdecker der Trichlorphenomalsäure, verdankt man die Auffindung der Fähigkeit ungesättigter Kohlenwasserstoffe, sich mit unterchloriger Säure zu verbinden. Auf diese Weise hatte er aus Aethylen das „*Aethylenoxychlorid*“ oder *Aethylenchlorhydrin*⁴⁾ und aus Benzol das „*Phenyltrioxychlorid*“ oder „*Trichlorhydrin der Phenose*“ ge-

¹⁾ A. 306, 38 (1899).

²⁾ A. 223, 170—197 (12. 4. 1884); Band II, 744.

³⁾ O. S t r e c k e r, ein Landsmann Kekulés, ist am 26. Februar 1860 in Mainz geboren, wo sein Vater eine lithographische Druckerei und Verlag besaß, er studierte 1879 bei F r. R o s e und F i t t i g in Straßburg i. E., dann von 1881 ab in Bonn. Auf Grund einer in Bonn unter Kekulé und A n s c h ü t z ausgeführten Untersuchung: „Beiträge zur Kenntniß der Itaconsäure, Citraconsäure und Mesaconsäure“ erwarb S t r e c k e r in Würzburg die philosophische Doktorwürde. Im Sommersemester 1883 und im Wintersemester 1883/84 war er Vorlesungsassistent in Bonn; ging dann erst in die chemische Industrie über, später trat er in das väterliche Geschäft ein; er entwickelte die lithographischen Druckmethoden von Aluminiumplatten (Algrafia) und von Zink; er besitzt eine kleine Fabrik in Darmstadt.

O. S t r e c k e r hatte nahe Beziehungen zu A d o l f S t r e c k e r, dem ersten Lehrer Kekulés in organischer Chemie, dem schon 1871 in Würzburg gestorbenen ausgezeichneten Forscher. Die zweite Gattin A d o l f S t r e c k e r s, die anmutige L i n a, war eine Schwester von O t t o s Vater, mit A d o l f im siebenten Grade blutsverwandt. (Vgl. M o l e s c h o t t: „Lebenserinnerungen“; Gießen 1894, Verlag von E m i l R o t h, Seite 181 ff., 240 ff.; ferner: „Von berühmten Zeitgenossen, Lebenserinnerungen einer Siebzigerin“, von R. B r a u n - A r t a r i a; München 1919, Verlag von O s k a r B e c k, S. 36 ff.)

⁴⁾ A. 124, 205 (1862); 126, 195 (1863).

wonnen. Aus diesem Trichlorhydrin stellte Carius durch Einwirkung von Natriumcarbonat unter Ersatz der drei Chloratome durch drei Hydroxyle eine ähnlich wie Traubenzucker schmeckende Substanz dar, die er „Phenose“ $C_6H_{12}O_6$ ¹⁾ nannte. Dann ersetzte Carius die unterchlorige Säure durch chlorige Säure, deren Wirkung auf einige organische Substanzen vor ihm nur Jacob Schiel²⁾ oberflächlich untersucht hatte. Zu Benzol verhält sich die chlorige Säure ganz ähnlich wie die unterchlorige Säure; sie lagert sich nach der Ansicht von Carius³⁾ an und zwar an ein Molekül Benzol drei Moleküle aber unter Austritt von einem Molekül Wasser. Die so entstandene, gut krystallisierende, bei 131—132° schmelzende Säure faßte Carius als das „Trichlorsubstitut“ einer mit der Aepfelsäure homologen Verbindung auf und nannte sie deshalb *Trichlorphenomalsäure*, $C_6H_7Cl_3O_5$. Die neue Säure war wenig beständig, sie ging mit Barytwasser in eine schwer lösliche, chlorfreie Säure über, die Carius als isomer „und zwar *metamer*“, mit der Aconitsäure auffaßte und deshalb als *Phenaconsäure* bezeichnete. Als konstantes Nebenprodukt bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure tritt *Trichlorchinon* auf⁴⁾.

Kekulé bearbeitete damals die Phenole für die 1867 herausgegebene erste Lieferung des dritten Bandes seines Lehrbuches, und man kann sich denken, wie sehr ihn die neuen Entdeckungen seines ihm befreundeten früheren Heidelberger Kollegen Carius auf dem Gebiete der Benzolchemie zur Kritik reizten. Dazu kam, daß Kekulé gerade die



Abb. 101. Otto Strecker.

¹⁾ A. 136, 323 (1865).

²⁾ A. 108, 128 (1858); 109, 317 (1859); 112, 73 (1859); 116, 115 (1860).

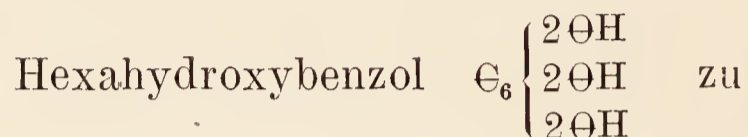
³⁾ A. 140, 317 (1867); Z. f. Ch. [2] 3, 72 (1867).

⁴⁾ A. 143, 315 (1867).



Abb. 102. Ludwig Carius.
A. K.-Z.

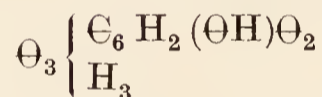
Bildung von Phenol durch Einwirkung von geschmolzenem Kalihydrat auf benzolsulfosaure Salze entdeckt hatte und hoffte auf diesem Weg aus benzolpolysulfosauren Salzen Polyoxybenzole, aus Thiochronsäure und Enthiochronsäure:



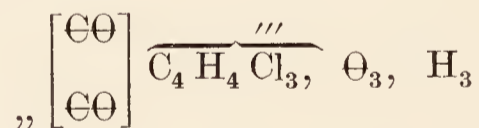
erhalten. Er erwartete sogar, daß das Hexahydroxybenzol identisch mit der Phenaconsäure von Carius sein würde.¹⁾

Car i u s, seit 1865 auf dem Marburger Lehrstuhl, Nachfolger von K o l b e, der einem Ruf nach

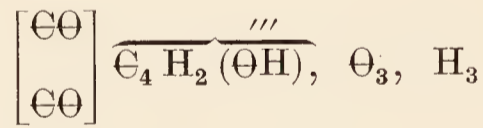
Leipzig gefolgt war, gab der Phenaconsäure zunächst die rationelle Formel:



und sagt dann: „Interessant in Bezug auf die Entstehung aus Benzol ist die Anwendung der Theorie von K o l b e, der Ableitung von Kohlen säure durch Ersetzung von Sauerstoff, wie die unter Anwendung von Atomen der Elemente geschriebenen Formeln ohne Weiteres zeigen.“



Trichlorphenomalsäure



Phenaconsäure²⁾.“

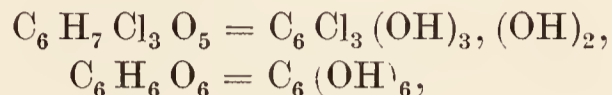
Nachdem dann C a r i u s die Phenaconsäure eingehender untersucht, aus ihr die beiden Dibrombernsteinsäuren und Traubensäure dargestellt hatte, wendet er sich gegen Kekulés Auffassung: Er weist darauf hin, „daß die mitgetheilten Beziehungen der Phenaconsäure ein weiteres Beispiel für die Ueberführbarkeit durch einfache Reactionen des Benzols

¹⁾ Z. f. Ch. [2] 3, 301 (1867); Lehrbuch der org. Chemie III, 161—165.

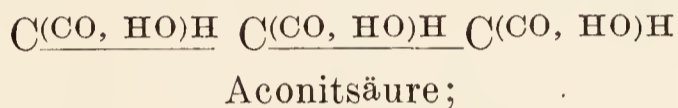
²⁾ A. 142, 152 (1867).

und damit der kohlenstoffreicheren Körper überhaupt, in die höchsten Sättigungsstufen des Kohlenstoffs, $C_n H_{2n+2}$, liefern.

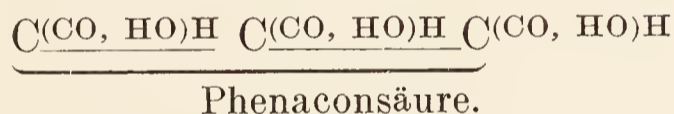
„Auf das Eine glaube ich noch aufmerksam machen zu müssen, daß nämlich die Ansicht Kekulé's (dessen Lehrbuch Bd. III, S. 166), die Trichlorphenomalsäure, $C_6 H_7 Cl_3 O_5$, und die Phenaconsäure, $C_6 H_6 O_6$, seien Substitutionsproducte des Benzols:



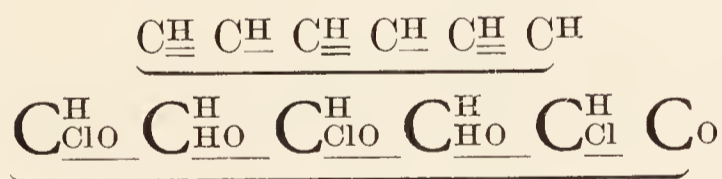
dem beschriebenen Verhalten der Phenaconsäure nach als ganz unzulässig erscheint“¹⁾. Das führt Carius weiter aus und geht dann dazu über, für die Phenaconsäure eine Strukturformel abzuleiten. Er vergleicht die Phenaconsäure mit der Aconitsäure, die W i c h e l h a u s²⁾ in Gent auf Veranlassung von Kekulé zur Tricarballoylsäure reduziert hatte, und sieht den Unterschied beider Säuren darin, daß sich die Phenaconsäure als eine geschlossene, die Aconitsäure als eine sog. offene Kette betrachten ließ:



„wobei ich noch bemerke, daß ich darunter nur verstehe, daß die Phenaconsäure, ähnlich dem Benzol, *relativ* schwieriger einer Addition zugänglich ist;“



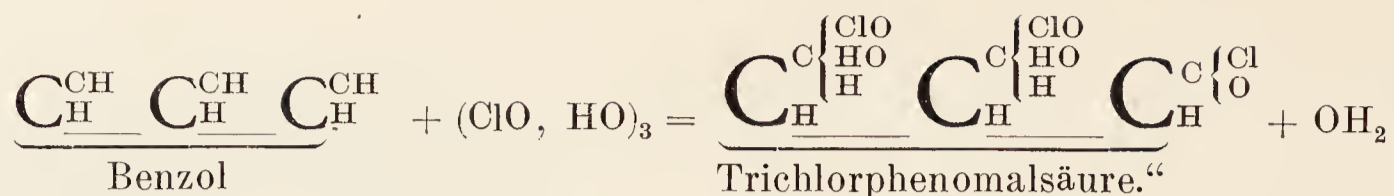
Für die Trichlorphenomalsäure stellt Carius zwei Formeln auf, die eine leitet er von Kekulé's Benzolformel ab:



„Eine solche Formel giebt aber für die Bildung von Phenaconsäure aus Trichlorphenomalsäure keinen Aufschluß, und man müßte eine zugleich stattfindende Umlagerung annehmen. Denkt man sich aber das Schema des Benzols in der folgenden, seiner Entstehung durch Polymerisirung des Acetylen's entsprechenden Weise geordnet, so erhält man eine klare, den bisher bekannten Eigenschaften der Trichlorphenomalsäure entsprechende Uebersicht ihrer Entstehung:

¹⁾ A. 149, 257—288 (1869); 155, 217.

²⁾ A. 132, 61 (1864).



C a r i u s nahm demnach sowohl im Benzol als in der Trichlorphenomalsäure den Trimethylring an.

Zwei Jahre später erkannte C a r i u s durch die Analyse eines sauren, aus der Phenaconsäure dargestellten Kaliumsalzes und dessen Vergleich mit dem sauren Kaliumsalz der Fumarsäure, daß die Phenaconsäure identisch ist mit Fumarsäure¹⁾. Seine Hoffnung, die Beziehungen der Trichlorphenomalsäure zur Fumarsäure aufklären zu können, sollte sich nicht mehr erfüllen, da C a r i u s wohl mit durch das Arbeiten mit chloriger Säure erkrankte und schon 1875 die Augen für immer schloß²⁾.

Zwei Jahre nach C a r i u s' Tod nahm F r i e d r i c h K r a f f t³⁾ in Basel das Studium der Einwirkung von chloriger Säure von neuem auf und stellte dabei die Bildung des bei 133—134° schmelzenden Trichlorhydrochinons fest. Da der Schmelzpunkt der Trichlorphenomalsäure, wie weiter oben erwähnt, von C a r i u s zu 131—132° angegeben ist, erklärte K r a f f t die Trichlorphenomalsäure für Trichlorhydrochinon⁴⁾.

So lag die Frage, als K e k u l é und O t t o S t r e c k e r ihre Untersuchung der Trichlorphenomalsäure begannen. Sie weisen darauf hin, daß der die Trichlorphenomalsäure kennzeichnende Versuch, ihre Spaltung mit Barytwasser in Fumarsäure — Phenaconsäure — unbegreiflicherweise von K r a f f t mit dem Trichlorhydrochinon nicht ausgeführt worden ist, sonst hätte er sofort erkennen müssen, daß die Gleichheit der Schmelzpunkte eine zufällige ist.

Nach einer sorgfältigen Zusammenstellung der von C a r i u s bei der Untersuchung der Trichlorphenomalsäure gemachten Beobachtungen schicken K e k u l é und S t r e c k e r der Beschreibung ihre Versuche folgende Bemerkungen voraus: „Wenn wir die Resultate unserer kriti-

¹⁾ B. 4, 928 (1871).

²⁾ B. 9, 1922 (1876): Nachruf auf Ludwig Carius von A. Ladenburg.

³⁾ Friedrich Krafft, Urenkel von Johann Gottlob Leidenfrost, geb. den 21. Febr. 1852 in Bonn, ein Schüler von Kekulé, erwarb in Bonn 1874 die philosophische Doktorwürde auf Grund einer Inaug.-Diss.: Ueber Thiobenzol und Thioanilin“, habilitierte sich in Basel, wurde dort und später in Heidelberg Prof. extraord. der Chemie. Vgl. Pogg. Hdw. III, 746; IV, 799.

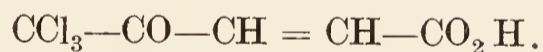
⁴⁾ B. 10, 797 (1877).

schen Studien kurz zusammenfassen wollen, so können wir sagen: Die reine Comödie der Irrtümer. Die Trichlorphenomalsäure entsteht nicht nach der von Carius gegebenen Bildungsgleichung und hat nicht die von Carius ihr zugeschriebene Formel $C_6H_7Cl_3O_5$; sie ist aber noch weniger, wie Krafft behauptet, identisch mit Trichlorhydrochinon. Sie spaltet auch bei der Einwirkung von Alcalien nicht Chlorwasserstoff ab und liefert daher auch keine Fumarsäure, aber nichtsdestoweniger ist die Phenaconsäure von Carius identisch mit Fumarsäure.“

„Dabei glauben wir weiter bemerken zu sollen, daß wir den präparativen und descriptiven Theil der Carius'schen Arbeit durchaus bestätigt gefunden haben, während wir freilich dasselbe von den Analysen und Interpretationen nicht sagen können. Krafft dagegen hat einfach die Bedingungen nicht wiederfinden können, unter denen Carius gearbeitet hatte.“

Die Analysen der Trichlorphenomalsäure, deren Darstellung Kekulé und Strecker von neuem genau beschreiben, gaben auf die Formel $C_5H_3Cl_3O_3$ scharf stimmende Werte. Die Kohlenstoffbestimmungen von Carius stimmen ebenfalls auf diese Formel, aber die Wasserstoffbestimmungen sind beträchtlich zu hoch, während er das Chlor nahezu 9 pC (an 20 pC des Chlors) zu niedrig fand.

„Versucht man“, sagen Kekulé und Strecker, „sich von der Constitution einer nach der empirischen Formel $C_5H_3Cl_3O_3$ zusammengesetzten Säure, die aus Benzol entsteht und bei der Spaltung Fumarsäure erzeugt, Rechenschaft zu geben, so drängt sich eine Vermuthung auf, die in folgender Strukturformel ihren Ausdruck findet:



Eine solche Säure hätte in der Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit:



und mit Trichloraceton, oder:



„Da nun Chloral bei Einwirkung von Basen leicht Chloroform und Ameisensäure erzeugt, und da das Methylchloral bei Behandlung mit Kalilauge oder Barytwasser nach den Versuchen von Krämer¹⁾ und von Morawsky²⁾ in entsprechender Weise in Chloroform und Essig-

¹⁾ B. 7, 258 (1874).

²⁾ J. pr. Ch. [2] 12, 388 (1875).

säure zerfällt, so sollte eine derartig constituirte Säure sich in Chloroform und Fumarsäure (resp. eine Säure von der Zusammensetzung der Fumarsäure) zu zerlegen im Stande sein.

„Eine so constituirte Säure sollte weiter als ‚ungesättigte‘ (wasserstoffärmere) Verbindung ‚additionsfähig‘ sein, also beispielsweise mit zwei Bromatomen sich direkt vereinigen.“

Beide Vermutungen treffen zu. Allein bei dem Abbau der Trichlorphenomalsäure mit Barytwasser entsteht neben Chloroform nicht fumar-saures, sondern maleïnsaures Baryum.

„Jetzt wird einigermaßen verständlich, warum C a r i u s bei seinen Analysen der Trichlorphenomalsäure so große Verluste an Chlor erlitt. Er führte diese Bestimmungen nach der von ihm kurz vorher ausgearbeiteten Methode durch Erhitzen mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohr aus. Diese Methode giebt unstreitig in all den Fällen, in welchen eine vollständige Verbrennung erzielt wird, ungemein scharfe Resultate, aber man hat leider niemals Sicherheit darüber, ob vollständige Verbrennung erreicht worden ist, und es ist deshalb in der Regel und namentlich bei flüchtigen Chlorverbindungen oder bei Körpern, welche flüchtige Chlorverbindungen abspalten können, rathsam, wenigstens eine Chlorbestimmung nach der alten Kalkmethode auszuführen. Giebt die C a r i u s ' sche Methode annähernd dieselben Zahlen, so hat man dann alles Recht, die nach ihr gewonnenen Werthe für die genaueren zu halten.“

Es ist tragisch, daß die Arbeiten von C a r i u s über seine Trichlorphenomalsäure durch die von ihm eingeführte Chlorbestimmungsmethode mißglückt sind.

Mit Brom bildet die Trichlorphenomalsäure ein Dibromsubstitutionsprodukt, das beim Behandeln mit Kalkwasser inaktiv weinsauren Kalk liefert.

„Die mitgetheilten Versuche“, folgern Kekulé und O t t o S t r e c k e r , „lassen wohl darüber keinen Zweifel, daß der sogenannten Trichlorphenomalsäure wirklich die Constitutionsformel zukommt, die wir oben schon mitgetheilt haben. Sie kann demnach als β -Trichloracetyl-acrylsäure bezeichnet werden. Das aus ihr durch Addition von Brom entstehende Product wäre dann β -Trichloracetyl- α,β -dibrom-propionsäure.

„Beide Säuren stehen in einfacher Beziehung zu einigen bekannten Substanzen:

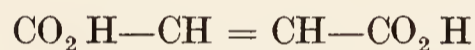
¹⁾ A. 116, 1 (1860); 136, 129 (1865).

β -Trichloracetylacrylsäure (Trichlorphenomalsäure)	$\text{CCl}_3\text{—CO—CH} = \text{CH—CO}_2\text{H}$
β -Trichloracetyl- α, β -dibrompropionsäure	$\text{CCl}_3\text{—CO—CHBr—CHBr—CO}_2\text{H}$
β -Acetyl-propionsäure (Lävulinsäure)	$\text{CH}_3\text{—CO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
γ -Oxynormalvaleriansäure	$\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$
Normalvaleriansäure	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CO}_2\text{H}$

Die nachher zu besprechenden Betrachtungen über die Zwischenprodukte bei der Bildung der Trichlorphenomalsäure veranlaßten Kekulé und S t r e c k e r auf dieselbe Weise wie das Benzol auch das Chinon mit chloriger Säure zu behandeln, wobei sie ebenfalls Trichlorphenomalsäure erhielten. Den Schluß der Abhandlung bilden die

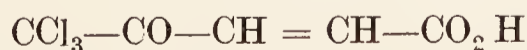
„Betrachtungen über die Bildung der sogenannten Trichlorphenomalsäure.“

„Nachdem C a r i u s die Identität seiner Phenakonsäure mit Fumarsäure nachgewiesen hatte, lag es nahe aus der Constitution der Fumarsäure Schlüsse auf die Constitution des Benzols zu ziehen. Da man zu jener Zeit der Fumarsäure allgemein die Constitution:



zuschrieb, konnte man geneigt sein, auch in dem Benzol mindestens ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar, und demnach vier in derselben Weise wie in der Fumarsäure verkettete Kohlenstoffatome anzunehmen. Es liegt auf der Hand, daß ein derartiger Schluß nur wenig Berechtigung gehabt hätte, denn die Fumarsäure tritt nicht als directes Spaltungsproduct des Benzols, sondern als Zersetzungsproduct der vorher gebildeten Trichlorphenomalsäure auf. Bei ihrer Bildung spaltet die Trichlorphenomalsäure, nach den Angaben von C a r i u s, Chlorwasserstoff ab, es war also sehr wohl denkbar, daß erst jetzt die doppelte Kohlenstoffbindung hervorgebracht wurde, und man war also nicht zu der Annahme berechtigt, eine solche doppelte Bindung sei schon im Ausgangsmaterial vorhanden gewesen.

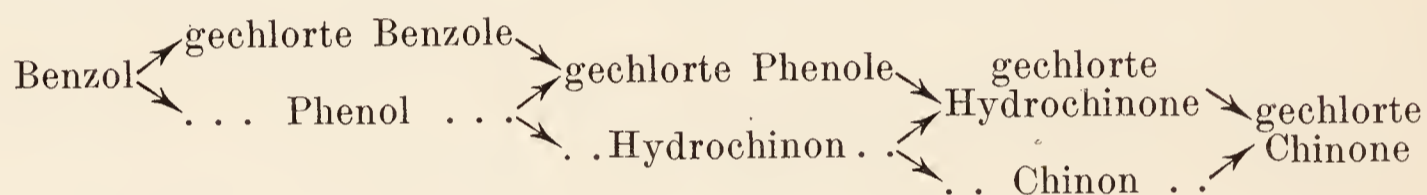
„Jetzt nachdem die sogenannte Trichlorphenomalsäure als β -Trichloracetylacrylsäure:



erkannt ist, wäre ein derartiger Rückschluß auf die Constitution des Benzols schon weit eher berechtigt. Eine wirkliche Beweiskraft wird

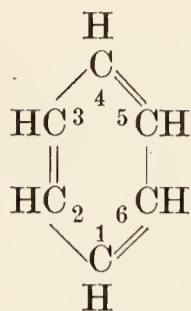
man ihm indeß nicht zuerkennen dürfen, so lange die Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure nicht aufgeklärt ist.

„Versucht man nun sich von der Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure Rechenschaft zu geben, so kommt man zunächst zu der Ueberzeugung, daß diese Säure gewiß nicht das directe Product einer einfachen Einwirkung irgend einer Sauerstoffsäure des Chlors auf das Benzol ist, und es wäre deshalb ein nutzloses Bemühen ihre Bildung durch einfache Formelgleichung ausdrücken zu wollen. Die sogenannte Trichlorphenomalsäure entsteht offenbar nach mancherlei Zwischenproducten und gerade deshalb neben zahlreichen Nebenproducten bei der gleichzeitig chlorirenden und oxydirenden Einwirkung der aus dem chloresäuren Kali durch Schwefelsäure erzeugten Zersetzungsproducte der Chlorsäure. Man wird sich vielleicht am meisten der Wahrheit nähern, wenn man annimmt, die Aenderungen, welche das Benzol erleidet, fänden zunächst im Sinn folgenden Schemas statt:



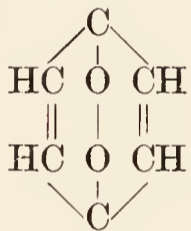
„Da alle diese Umwandlungen auf die Bildung eines gechlorten Chinons hinstreben, wird man weiter zu der Annahme geführt, ein solches gechlortes Chinon sei die Muttersubstanz der β -Trichloracetylacrylsäure. Bei chlorirender Einwirkung entsteht nun bekanntlich aus dem Monochlorchinon eine derjenigen Modificationen des Dichlorchinons, welche das zweite Chloratom gewissermaßen auf der entgegengesetzten Seite des Molecüls enthalten wie das erste. Dasselbe Dichlorchinon ist von C a r i u s aus den Nebenproducten bei der Darstellung der Trichlorphenomalsäure isolirt worden. Wenn man sich vorstellt, der weitere, oxydirend-chlorirende Angriff fände für einen Theil des Monochlorchinons auf derselben Seite des Molecüls statt, auf welcher sich schon das erste Chloratom befindet, so kann man sich leicht denken, daß auf dieser Seite des Molecüls eine Sprengung gebundener Kohlenstoffatome und sogar das Loslösen eines Kohlenstoffatoms in Form, gleichgültig welcher Verbindung eintrete.

„Legt man, um diesen Betrachtungen eine bestimmtere Form zu geben, zunächst diejenige Ansicht über die Constitution des Benzols zu Grunde, welche in der sogenannten Sechseckformel ihren Ausdruck findet:



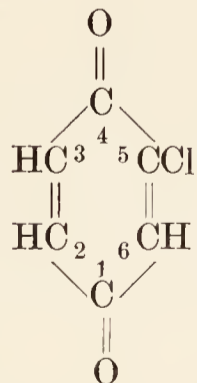
und versucht man, sich von der Bildung der Trichlorphenomalsäure direct aus Benzol Rechenschaft zu geben, so stößt man auf beträchtliche Schwierigkeiten. Man muß dann folgendes annehmen: ein Kohlenstoffatom (etwa 6) wird eliminirt, das eine der benachbarten (etwa 1) wird oxydirt und liefert so CO_2H , das andere (also 5) nimmt drei Chloratome auf, während 4 sich durch zwei Verwandtschaften an Sauerstoff bindet und gleichzeitig die doppelte Bindung zwischen 4 und 5 sich in einfache umwandelt.

Bezieht man die sogenannte Trichlorphenomalsäure auf das Chinon oder das Monochlorchinon und benutzt man dabei die jetzt noch am meisten gebräuchliche Ansicht über die Constitution des Chinons, die in folgendem Schema zum Ausdruck kommt:



so werden diese Schwierigkeiten nicht gehoben.

„Legt man dagegen die schon mehrfach ausgesprochene und von manchen Gesichtspunkten aus wahrscheinlichere Ansicht über die Constitution des Chinons zu Grunde, nach welcher das Monochlorchinon durch folgendes Formelschema ausgedrückt werden kann:



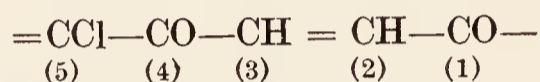
so läßt sich die Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure in verhältnismäßig einfacher und ziemlich plausibler Weise deuten. Man hat jetzt nur anzunehmen, der oxydirend-chlorirende Angriff erfolge an der

erfahrungsmäßig schwächsten Stelle des Molecüls, das Kohlenstoffatom 6 werde als Kohlensäure eliminirt, das eine der benachbarten Kohlenstoffatome (1) nehme gleichzeitig Hydroxyl, das andere Nachbaratom (5) zwei Atome Chlor auf.

„Versieht man die Kohlenstoffatome der β -Trichloracetylacrylsäure mit denselben Zahlen, die in dem Formelschema des Monochlorchinons benutzt sind:

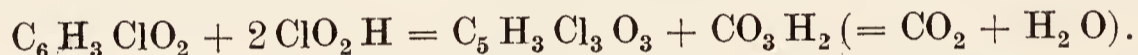


so wird diese Vorstellung über die Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure noch anschaulicher und man sieht dann deutlich, daß nicht nur das Kohlenstoffskelett der β -Trichloracetylacrylsäure im Monochlorchinon schon enthalten ist, sondern daß beide Substanzen den gemeinschaftlichen Theil:

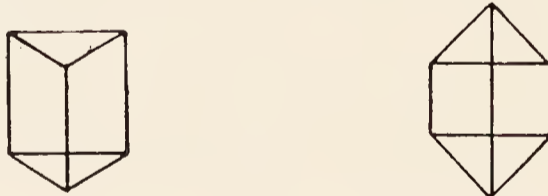


enthalten.

„Dabei ist weiter bemerkenswerth, daß diese Anschauung über die Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure die einzige ist, die sich durch eine einfache Formelgleichung ausdrücken läßt. Man hat nämlich:



Versucht man, andererseits, sich von der Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure mit Zugrundlegung derjenigen Ansicht über die Constitution des Benzols, welche durch die sogenannte Prismenformel:



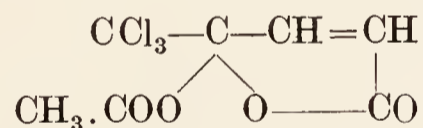
ausgedrückt zu werden pflegt, Rechenschaft zu geben, so stößt man zwar nicht auf unüberwindliche Schwierigkeiten, aber doch auf unverkennbare Unwahrscheinlichkeiten. Man muß dann zunächst annehmen, es würden 5 einfache Kohlenstoffbindungen gelöst. Drei durch Abspaltung des sich loslösenden und dann austretenden Kohlenstoffatoms, was natürlich nicht auffallend erscheinen kann; zwei weitere aber gerade in der Weise, daß eine normale Kohlenstoffkette entsteht, so wie sie in der β -Trichloracetylacrylsäure enthalten ist. Man muß zudem die gewiß sehr unwahrscheinliche Annahme machen, es werde aus einer einfachen eine sogenannte doppelte Kohlenstoffbindung erzeugt, unter Bedingun-

gen, unter welchen weit eher die Lösung einer etwa vorhandenen doppelten Bindung erwartet werden sollte.

„Wir sind bei alledem weit davon entfernt, behaupten zu wollen, die Bildung der β -Trichloracetylacrylsäure *beweise* die Richtigkeit der von dem Einen von uns vor Jahren ausgesprochenen Ansicht über die Constitution des Benzols, aber wir glauben, daß sie bei Annahme dieser Ansicht sich weit leichter deuten lasse als bei Zugrundelegung irgend einer anderen Benzolformel.“

„Bonn, 20. März 1884.“

Mit der Trichlorphenomalsäure oder β -Trichloracetylacrylsäure, deren Darstellung, wie Kekulé und Otto Strecker schreiben, „des unangenehmen und lang anhaftenden Geruchs der Nebenproducte wegen eine auf die Dauer ausnehmend peinliche Operation ist“, habe nur ich mich noch einmal befaßt. Ich hatte für die Maleinsäure 1887 neben der Dicarboxyl- die Dioxylaktonformel in Betracht gezogen und dafür auch ihre Bildung aus der β -Trichloracetylacrylsäure¹⁾ ins Feld geführt. Denn J. Bredt²⁾ hatte 1886 im Bonner chemischen Institut gezeigt, daß man für eine γ -Ketoncarbonsäure wie die Lävulinsäure auch die γ -Oxylaktonformel zu berücksichtigen habe und dieser Ansicht durch die Darstellung der Acetyllaevulinsäure eine experimentelle chemische Grundlage verliehen. Ich behandelte daher die β -Trichloracetylacrylsäure mit Essigsäureanhydrid und erhielt so das auffallend beständige γ -Trichlor-methyl- γ -acetoxy- γ -oxycrotonsäure-lakton³⁾.



Leichter als β -Trichloracetylacrylsäure selbst sind aus Resorcin, wie Th. Zincke auffand, ihre beiden Chlorsubstitutionsprodukte: β -Trichloracetyl- β -chlor- und β -Trichloracetyl- α,β -dichloracrylsäure darstellbar. Seit 1888 folgte Zincke⁴⁾ einer Forschungsrichtung zur Aufspaltung des Benzolringes, die der von Carius zur Gewinnung der Trichlorphenomalsäure eingeschlagenen nahe verwandt ist. Er perchlorierte Naphtole, Phenole und verwandte aromatische Verbindungen und entdeckte, daß die Anlagerung von Chlor den Benzolring in diesen

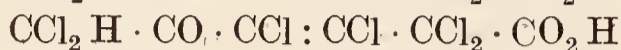
¹⁾ A. 239, 176 (1887).

²⁾ A. 236, 225 (1886); vgl. A. 256, 314 (1890).

³⁾ A. 254, 152 (1889).

⁴⁾ B. 21, 1027 (1888): Ueber die Einwirkung von Chlor auf Phenole. 1. Mitteilung.

Substanzen außerordentlich lockert. So erhielt er 1893 im Verlauf seiner bewunderungswürdigen Perchlorierungsversuche u. a. aus Resorcin¹⁾ das Penta- und Hexachlorresorcin, zwei Substanzen, die unter Aufnahme von Wasser in die Säuren:



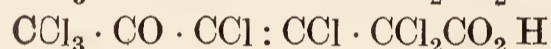
übergehen, die man als:

γ -Dichloracetyl- γ -Chlorvinyl-dichloressigsäure und

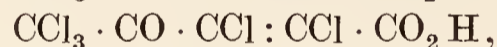
γ -Dichloracetyl- β - γ -dichlorvinyl-dichloressigsäure

bezeichnen könnte. Wenn auch die beiden Säuren die sämtlichen sechs Ringkohlenstoffatome des Resorcins in normaler offener Kette enthalten, so kann man daraus doch keine weitergehenden Schlüsse auf die Konstitution des Benzols ziehen, als wie sie Kekulé und Otto Strecker aus der β -Trichloracetyl-acrylsäure ableiteten. Denn die beiden sechsgliedrigen Säuren enthalten ebenso wie die Trichlorphenomalsäure nur ein doppelt gebundenes Kohlenstoffatompaar.

Mit Essigsäure und Bleichkalk behandelt, wird das Dichlormethyl der beiden Säuren in Trichlormethyl umgewandelt und es entstehen:



Läßt man auf diese vier Säuren, oder auf Penta- und Hexachlorresorcin Bleichkalk ohne Zusatz von Essigsäure einwirken, so gehen sie unter Kohlendioxyd-Abspaltung in



β -Trichloracetyl- β -chloracrylsäure und

β -Trichloracetyl- α , β -dichloracrylsäure

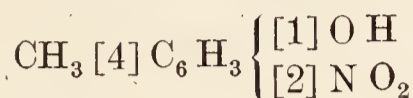
über, die sich mit Alkali in glatter Reaktion in Chloroform und Monochlormaleinsäure und Dichlormaleinsäure spalten.

Die von Carius als Nebenprodukt der Trichlorphenomalsäure beobachtete, bei 171—172° schmelzende „*Monochlormaleinsäure*“ wird eine mit Monochlormaleinsäure (Schmp. 108°) verunreinigte Monochlorfumarsäure (Schmp. 191—192°) gewesen sein, entstanden aus β -Trichloracetyl- β -chloracrylsäure, wie die Fumarsäure — Phenakonsäure — aus β -Trichloracetylacrylsäure oder Trichlorphenomalsäure²⁾.

¹⁾ B. 26, 498 (1893): Ueb. d. Einwirkung von Chlor auf Phenole. IX. Mitteilung.

²⁾ B. 26, 509 (1893).

Weit mehr als die Trichlorphenomalsäure leistet für die Konstitution des Benzols die 1907 von Gustav Schultz¹⁾ entdeckte Aufspaltung des o-Nitro-p-Kresols



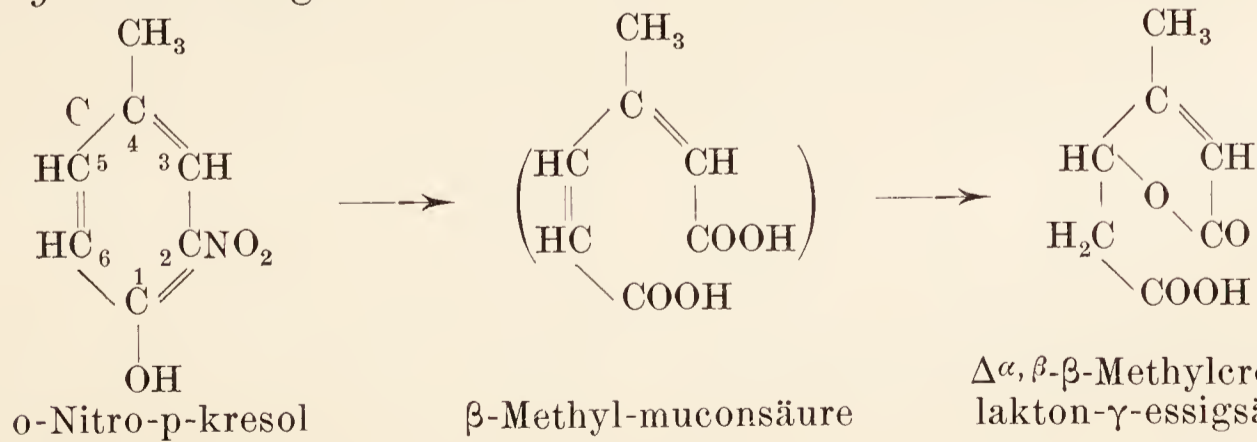
mit rauchender Schwefelsäure. Für die dabei entstehende Säure stellte Schultz zuerst die richtige Formel $\text{C}_7 \text{H}_8 \text{O}_4$ auf, die er jedoch nach einer in Gemeinschaft mit Oskar Löw²⁾ unternommenen Untersuchung aufgab, da Analyse und Eigenschaften der Säure dafür zu sprechen schienen, daß Acetylacrylsäure $\text{C}_5 \text{H}_6 \text{O}_3$ vorlag. Allein eine im Einverständnis



Abb. 103. Hermann Pauly.

mit Schultz von Hermann Pauly, R. Gilmour und G. Will vorgenommene erneute Untersuchung zeigte, daß sich bei der Umwandlung des o-Nitro-p-kresols mit rauchender Schwefelsäure:

„Eine directe Benzolringspaltung ohne Abbau“³⁾ vollzogen hatte. Sie findet zwischen den Kohlenstoffatomen (1) und (2) statt, an die im o-Nitro-p-kresol Hydroxyl und Nitroyl gebunden sind. Es entsteht zunächst β -Methyl-muconsäure, die sich in $\Delta^{\alpha, \beta}$ -Methyl-crotonlakton- γ -essigsäure umlagert.



1) B. 40, 4324 (1907).

2) B. 42, 577 (1909).

3) A. 403, 119 (1914).

Am Schluß des theoretischen Teiles wird auf die große Bedeutung dieser Erkenntnis für die Konstitution des Benzols mit folgenden Worten hingewiesen: „Als theoretisches Ergebnis der von S c h u l t z gefundenen neuen Benzolringsspaltung, ist der vollgültige Beweis für die ausschließliche Bindung der sechs Kohlenstoffatome des Benzols im Sechseck zu bezeichnen. Formeln, die andere Bindungsweisen oder außer der Sechseckbindung noch Diagonalbindungen und dergleichen vorsehen, wie z. B. diejenige von D e w a r ¹⁾ finden in *dieser* Spaltungsreaktion keine Stütze.“

¹⁾ Proc. Roy. Soc. ^{Edin} 1866—67, S. 82.

Die letzten Lebensjahre Kekulé's 1885 bis 1896.

Wissenschaftliche Arbeiten.

In dieser Zeit erschienen nur wenige wissenschaftliche Abhandlungen von Kekulé, obgleich er in seinem Privatlaboratorium über eine Reihe von Problemen arbeiten ließ. Auch wirkte er als Sachverständiger in Patentstreitigkeiten mit.

Mit mir zusammen veröffentlichte er eine Mitteilung:

Ueber einige zweckmäßige Apparate; von Richard Anschütz und Aug. Kekulé¹⁾.

Wir beschrieben 1. einen „*modificirten Glaser'schen Gasofen zur Elementaranalyse*“, dessen Seitenwände teilweise aus verschiebbaren Glimmerplatten bestehen, wodurch eine bequeme Beobachtung und Regulierung der Flamme möglich war. Der Brenner des neuen Ofens ließ sich in einer Rinne verschieben.

2. *Luftbäder zum Trocknen im Luftstrom*, in die ein Liebig'sches Trockenrohr passend eingesetzt werden konnte. Während des Erhitzens wird ein langsamer Luftstrom mittels eines im nächsten Versuch beschriebenen Tropfspirators durch das Trockenrohr gesaugt.

Von Kekulé allein rührt:

„*Ein Vorlesungsversuch zur Theorie der Flamme*“

her. Er benutzt einen von ihm erfundenen „*Tropfspirator*“, um zu zeigen, daß auch bei flüssigen Leuchtmaterialien die Flamme durch das Verbrennen von Gasen erzeugt wird. Von einer gewöhnlichen Oellampe, „*einer sogenannten Studierlampe*“, wird das unter der Dochtröhre befindliche Oelgefäß weggenommen und in die frei werdende Oeffnung wird mittels eines Korkes eine Glasröhre eingesetzt. Das eine Ende der Glasröhre endigt im dunkeln Teil der Flamme, das andere ist mit dem Tropfspirator verbunden. „*Von hier fließen Wasser und mitgesaugtes Gas nach einem aus Glas hergestellten Windkessel. Das Wasser fließt durch die untere Röhre ab, während das Gas durch die obere auströmt,*“ wo es entzündet werden kann.

¹⁾ A. 228, 301—308 (1885); Band II, 561.

Diese Apparate sind durch gute schematische Abbildungen veranschaulicht (Band II, 566).

Im Anschluß an diese Abhandlung erwähne ich noch zwei von Kekulé erfundene Apparate, die er nicht veröffentlicht hat, obgleich sie es verdient hätten. Die Zeit der Erfindung kann ich nicht genau feststellen.

Eine chemische Wage für Wägung mit konstanter Belastung ließ Kekulé bei H o s c h in Gießen nach seinen Angaben herstellen. Eine Mitteilung darüber habe ich mit einer Abbildung in Band II, Seite 567, aufgenommen. Durch ein auf der linken Seite des Wagbalkens verschiebbares Laufgewicht ließ sich die Wage auf zwei Belastungen von 50 g und von 100 g einstellen. Die rechte Seite des Wagbalkens trägt die beiden fest miteinander verbundenen Wagschalen. Die Last wird durch Gewichte auf 50 g bzw. 100 g ergänzt und ihr Gewicht durch Subtraktion der zur Ergänzung nötig gewordenen Gewichte von 50 g bzw. 100 g ermittelt.

Die Wage ist in der physikalisch-chemischen Abteilung des Bonner chemischen Instituts jahrelang gern benutzt worden.

Eine auf demselben Gedanken beruhende Wage hat 1901 G a v a - l o w s k i beschrieben¹⁾, die aber in der Art der Ausführung von der Kekulé'schen in mehrfacher Hinsicht abweicht.

Ozonisationsrohr aus Glas. An dem von Kekulé für das chemische Institut beschafften, in einem Holzkasten montierten S i e m e n s 'schen Ozonisor hatte Kekulé auszusetzen, daß man die Einrichtung nicht sehen konnte. Er ließ daher einen Apparat bauen, der aus zwei ineinander geschmolzenen Glasröhren besteht, von denen die innere mit mehreren kleinen Oeffnungen am oberen Ende versehen ist. Durch die innere Röhre wird der Sauerstoff zugeführt, der in das weitere Rohr durch die Oeffnungen eintritt und es ozonisiert verläßt. Zwei in den Röhren befindliche Aluminiumdrahtspiralen führen den elektrischen Strom zu.

Eine Beschreibung und Abbildung des Apparates habe ich unter dem Titel „*Ozonisationsrohr* von A u g. K e k u l é“, in der Niederrheinischen Gesellschaft veröffentlicht²⁾ und diese Mitteilung in Band II, Seite 567, aufgenommen.

¹⁾ Z. anal. Ch. 40, 775 (1901).

²⁾ Sitzungsber. d. Niederrhein. Ges. für Natur- und Heilkunde zu Bonn. Chemische Abteilung. Sitzung vom 20. Februar 1911, S. 14.

Pyrosynthese des Thiophens. Als V. Meyer 1883 das Thiophen im Steinkohlenteer auffand, erregte diese dem Benzol in vielen Eigenschaften verblüffend ähnliche Verbindung natürlich sofort Kekulé's Aufmerksamkeit. Als nach anderthalb Jahren noch keine künstliche Darstellung des Thiophens bekannt geworden war, unternahm Kekulé in dieser Richtung eigene Versuche. Er ließ Diäthylsulfid durch eine glühende Röhre leiten und erhielt in der Tat Thiophen, wenn auch nicht in erheblicher Ausbeute. Dieses Ergebnis teilte er V. Meyer mit, der, wie er darauf hin angab¹⁾, in derselben Richtung Versuche angestellt hatte. Dann dachte Kekulé an den von ihm in die organische Chemie eingeführten Schwefelphosphor und ließ ihn auf Bernsteinsäure-anhydrid einwirken, wobei er die Bildung ansehnlicher Mengen von Thiophen beobachtete. Aber schon hatte sein Freund J. Volhard im Verein mit H. Erdmann²⁾ denselben Versuch angestellt und unter Verwendung von bernsteinsaurem Natrium mit Phosphortrisulfid Thiophen in ansehnlicher Ausbeute erhalten, auch die Reaktion verallgemeinert.

In dieser Zeit stellte Kekulé Betrachtungen über die *Konstitution des Pyridins* an, dessen Bau dem des Benzols nahe verwandt ist. Den Gang und das Ergebnis dieser jahrelang fortgesetzten, erst 1890 abgeschlossenen Versuche werde ich später eingehend besprechen.

Ueber Orthoamide des Piperidins; von Julius Busz und Aug. Kekulé³⁾.

Als Kekulé im Wintersemester 1886/87 in der Vorlesung über organische Experimentalchemie die Bildung von Guanidin aus Orthokohlensäureester auseinandersetzte, faßte er den Plan, die den Orthoestern entsprechenden Orthoamide darzustellen. „Derartige Körper sollten“ — heißt es in der Einleitung der Abhandlung: „*Ueber Orthoamide des Piperidins*“ — „ähnlich wie die Orthosäuren selbst, entweder nicht existenzfähig oder wenigstens sehr unbeständig sein. Beständigere Körper sind vielleicht zu erwarten, wenn statt des unorganischen Amides ein Amid eingeführt wird, dessen Wasserstoffatome durch organische Radicale vertreten sind. Auch primäre Ammoniakbasen werden indeß voraussichtlich noch keine beständigen Orthoamide erzeugen, weil hier das eine Amid: -NHR einem anderen noch Wasserstoff zu liefern im Stande ist. Hier dürfte eher die Bildung von Amidinen erwartet werden. Erst

¹⁾ B. 18, 217 (1885). ²⁾ B. 18, 454 (1885). ³⁾ B. 20, 3246—3248 (1888).

bei Anwendung secundärer Ammoniakbasen erscheinen beständige Orthoamide wahrscheinlich.“

Versuche Kekulé durch Einwirkung von Trichloriden der Ameisensäure, Essigsäure und Benzoësäure auf sekundäre Basen vom Typus: NHR_2 (Diäthylamin, Aethylanilin und Diphenylamin) derartige Orthoamide darzustellen, gaben keine glatte Reaktion. Bessere Resultate erhielt Kekulé im Verein mit einem cand. chem. Julius Busz aus Saitillo in Mexiko, als sie Piperidin, eine sekundäre Ammoniakbase von der Form NHR auf Methylchloroform in der Hitze einwirken ließen. Es entstand das unter 15 mm Druck bei $133\text{--}134^\circ$, unter 760 mm Druck bei $261\text{--}263^\circ$ unzersetzt siedende, sehr beständige Orthopiperidid der Essigsäure, das sich mit drei Molekülen Salzsäure verbindet und dessen Chlorhydrat ein wohl gekennzeichnetes Platinchloriddoppelsalz liefert.

Damit war der erste Vertreter eines Orthoamides einer Monocarbonsäure entdeckt worden.

Schwieriger als auf Methylchloroform wirkt Piperidin auf Chloroform ein. Bei der Destillation der mit Wasser vom entstandenen Piperidinchlorhydrat befreiten Flüssigkeit ging unter 15 mm Druck bei 98° ein relativ beständiges Hydrat des Orthoameisensäurepiperids über.

Sehr leicht wirkt Piperidin auf Benzotrichlorid ein.

Busz setzte im Einverständnis mit Kekulé die Untersuchung der Orthoamide des Piperidins bei Arthur Hantzsch in Zürich fort und legte seine Ergebnisse in einer der philosophischen Fakultät in Basel eingereichten Inaugural-Dissertation¹⁾ nieder.

Seine Absicht, zu versuchen, ob durch Umsetzung von Piperidin mit Chlorpikrin das Orthopiperid der Kohlensäure entsteht, führte Kekulé nicht mehr aus.

„Zur Kenntniß des Formaldehyds.“

ist der Titel der letzten von Kekulé veröffentlichten Experimentalarbeit, sie erschien 1892 in den Berichten und ist von mir bereits in dem Kapitel Kekulé's *Arbeiten zur experimentellen Lösung des Benzolproblems* im Anschluß an die Aufklärung der polymeren Modifikationen des Acetaldehyds besprochen worden (S. 503).

Die Dozenten am Bonner chemischen Institut reichten die Manu-

¹⁾ „Ueber einige Orthopiperide organischer Monocarbonsäuren.“ Würzburg. Anton Boegler'sche Buchdruckerei. 1889.

skripte ihrer Abhandlungen Kekulé als dem Mitherausgeber der Annalen ein, der sie dann mit einem Begleitbrief dem geschäftsführenden Herausgeber — erst K o p p , dann E r l e n m e y e r , später seinem Landsmann und Duzfreund J a c o b V o l h a r d — übersandte. Diese Briefe sind auch die Quelle für manche Nachrichten über Kekulé's Befinden, seine Reisen u. a. m. Auch die Manuskripte unserer für die Berliner Berichte bestimmten Abhandlungen lagen ihm vor der Absendung vor. Er sah sie genau durch, besonders, wenn sie sich kritisch mit der Arbeit eines anderen Fachgenossen beschäftigten. Kekulé selbst war ja hervorragend kritisch veranlagt und hatte an kritischen Experimentalarbeiten seine Freude. Als ich ihm das Manuskript meiner Abhandlung: „*Ueber Reissert's Anilbernsteinsäure und Anilpropionsäure, ein Beitrag zur Kenntniß der Oxanilsäure*“ vorgelegt hatte, gab er es mir am anderen Tag mit einem Zettel zurück, den ich aufgehoben habe, und sagte mir: „Diese paar Sätze schieben Sie nach den einleitenden Bemerkungen ein, ehe ihre Experimentalkritik beginnt.“ Dies ist geschehen, es sind die folgenden Sätze¹⁾:

„Nach diesen einleitenden Bemerkungen gehe ich zur Darlegung der Resultate meiner Untersuchung über. Eine gewisse Ausführlichkeit wird sich dabei leider nicht vermeiden lassen. Liebig hatte gewiß recht, wenn er die Ansicht aussprach: ‚Nichts ist schwerer als die einfachste Thatsache durch das Experiment festzustellen‘; aber ebenso recht hat Kekulé, wenn er beifügt: ‚noch schwerer aber ist es, falsche Angaben anderer experimentell zu widerlegen.‘“

Kekulé hatte aus dem Gedächtnis zitiert. Nach Jahren fand ich zufällig folgende Stelle in Liebig's Abhandlung: „*Ueber die Constitution der Mellonsäureverbindungen*“²⁾, die Kekulé wohl im Sinn hatte:

„Die Theorien, auch die besten, fallen dem Menschen ohne sein Zutun zu und es ist viel leichter eine gute Theorie zu machen, als die einfachste Thatsache durch das Experiment sicher zu stellen.“

In ähnlicher Art hat sich L i e b i g auch in einem Brief³⁾ an F r i e d r i c h M o h r vom 29. Jan. 1868 über seine Stellung zu theoretischen Ansichten und zu den Beobachtungen ausgesprochen:

„Für mich sind alle Ansichten, die ich einmal gehabt habe, für immer abgestorben. Nicht so mit den Thatsachen, diese vertheidige ich, wenn nöthig, mit meinem Blute; denn es sind Dinge, die man sich unter den Füßen so gerade zu nicht hinwegziehen läßt.“

¹⁾ B. 22, 731 (1889).

²⁾ A. 95, 262 (1855).

³⁾ B. 33, 3836 (1900).

Daran schließt sich der gute Rat, Mohr möge sich nicht über Angriffe auf seine theoretischen Ansichten aufregen.

Erlebnisse im letzten Jahrzehnt.

Durch seine Familie vielfach in Anspruch genommen, war es Kekulé unbequem, wie früher die Zeit nach dem Abendbrot in dem neben seinem Privatlaboratorium gelegenen Direktorzimmer zuzubringen, wo er seine ausgezeichnet schöne reichhaltige Fachbibliothek aufgestellt hatte. Er ließ daher seine Bücher in dem Arbeitszimmer seiner Dienstwohnung aufstellen, und richtete den dazu vorzüglich geeigneten alkovenartigen Raum dieses Zimmers zur Bibliothek ein. In das Direktionszimmer verbrachte er die Institutsbibliothek, für die der seither benutzte Raum nicht mehr ausreichte; Kekulé erlaubte mir dort ein Privatlaboratorium einzurichten, in dem ich ungestört auch in den Ferien arbeiten konnte.

Gewöhnt, bis spät in die Nacht zu lesen, verfolgte Kekulé aufmerksam die neue Literatur, der er die zur Verfolgung seiner Ideen nötigen Angaben entnahm. Sorgfältig bereitete er bis zuletzt seine Vorlesungen, für die er sich Merktzettel anlegte, vor. Besonders kam es ihm dabei auch auf die Geschichte der Entdeckungen und Theorien an, die er in seinen einstündigen Gratis-Vorlesungen über Sondergebiete der Chemie behandelte.

In wachsendem Maße nahmen ihn die damals oft erbittert geführten Patentstreitigkeiten der Deutschen Teerfarbenfabriken in Anspruch, in denen er als Gutachter oder als Schiedsrichter mitwirkte. Seine sorgfältig ausgearbeiteten Gutachten, denen auch öfter der Humor nicht fehlt, sind ausgezeichnet durch die scharfsinnige Beweisführung. Erst wenn Kekulé von dem Recht einer Partei überzeugt war, entschloß er sich, die Vertretung zu übernehmen. So lehnte er die Zumutung eines bekannten Fabrikdirektors, ein Gutachten für ein Umgehungspatent zu erstatten, dessen Ausarbeitung sehr schwierig gewesen sei, mit den Worten ab: „Sie kommen mir vor wie ein verkappter Einbrecher, der eine Belohnung verlangt, weil es schwierig gewesen sei, den Geldschrank zu knacken.“

Durch den Zusammenschluß der Teerfarbenfabriken sind dann diese intramolekularen Streitigkeiten immer mehr vermieden oder schiedsgerichtlich ausgeglichen worden.

Auch auf anderen Gebieten liegende technische Probleme beanspruch-

ten ihn. So schreibt Kekulé in einem Brief vom 27. Okt. 1888 seinem Freund V o l h a r d , daß ihm „namentlich die Branntweinfrage viel Zeit wegfraß, weil ich es für geeignet hielt, im Interesse der Gesamtheit den Gegenstand sehr eingehend zu behandeln und einen 12 Folioseiten langen Bericht zu Papier zu bringen“. Es wird sich wohl um die Denaturierung des Branntweins gehandelt haben. Gemeinsam mit A. W. v o n H o f m a n n , seinem Berliner Kollegen, entschied er die Streitfrage, ob das Wasser des Apollinaris-Brunnens bei Heimersheim unterhalb Neuenahr als natürliches Mineralwasser zu betrachten ist, obgleich die mit ihm dem Boden entströmende Kohlensäure für sich aufgefangen und dann mit ihr das Wasser unter Druck vor dem Versand gesättigt wird. Das Gutachten erkannte zugunsten der Betriebsgesellschaft, der Apollinaris Company limited, daß das Apollinaris-Wasser ein natürliches Wasser sei, weil man ihm nur die darin vorher enthalten gewesene Kohlensäure wieder zugefügt habe.

Wie früher berichtet, hatte Kekulé mit seinen Freunden E r l e n m e y e r und L o t h a r M e y e r an der Reform der neuen Statuten der Deutschen Chemischen Gesellschaft zu Berlin mitgearbeitet, die am 1. Januar 1886 in Kraft traten und in § 3 Kekulés Antrag entsprachen, daß zu Ehrenmitgliedern nur ausländische Chemiker ernannt werden können. Für dieses Jahr wählte ihn die Gesellschaft zum Präsidenten, eine Wahl, die er mit besonderem Dank annahm, weil in diesem Jahre „die Deutsche Chemische Gesellschaft am Ort ihres Sitzes die Versammlung der Deutschen Naturforscher und Aerzte wird begrüßen können“¹⁾.

Ende des Sommersemesters beteiligte sich Kekulé an der vom 2.—8. August veranstalteten Feier des 500jährigen Bestehens der ältesten deutschen Universität, der Ruperto Carola zu Heidelberg, wo er seine an Erfolgen reiche akademische Lehrtätigkeit 30 Jahre vorher begonnen hatte. Erfüllt von den erhebenden Eindrücken des glänzend verlaufenen Festes und von der Wiedersehensfreude mit so vielen alten Freunden kam Kekulé zurück. Es ging ihm gesundheitlich so gut, daß er auch im September zur Naturforscher-Versammlung nach Berlin fuhr. Ich war ebenfalls anwesend und beobachtete, wie freudig ihn seine Kollegen, an ihrer Spitze A. W. v o n H o f m a n n , willkommen hießen. Kekulé selbst hielt keinen Vortrag. In der ersten Sitzung der chemischen Sektion, in der er den Vorsitz führte, trug sein Schüler und Freund A l b e r t

¹⁾ B. 19, 2 (1886).

L a d e n b u r g seine ausgezeichnete Arbeit über Coniin vor¹⁾, das er nicht nur in racemischer Form synthetisch bereitet, sondern auch mittels Rechtsweinsäure in seine optisch aktiven Komponenten gespalten hatte. Das d-Coniin war identisch mit dem im Fleckschierling *Conium maculatum* enthaltenen Alkaloid. L a d e n b u r g bereicherte dadurch die Chemie mit einer allgemein anwendbaren Methode zur Zerlegung racemischer Basen in ihre optisch aktiven Komponenten. In der zweiten, unter dem Vorsitz von A. v. B a e y e r abgehaltenen Sektionssitzung sprach C l e m e n s W i n k l e r über seine glänzende Entdeckung des Germaniums²⁾ im Argyrodit, in dem er M e n d e l e j e f f 's Ekasilicium erkannt hatte. Auch an den geselligen Veranstaltungen der Versammlung nahm Kekulé regen Anteil.

Besonders fidel verlief der Bierabend der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 20. September, zu der ein Scherzheft „*Berichte der durstigen Chemischen Gesellschaft*. Unerhörter Jahrgang, Nr. 20“ ganz im äußeren Gewand der „Berichte“ erschien. Es enthält eine Reihe wunderbarer Mitteilungen. Den Schluß des Heftes bilden sangbare humoristische Dichtungen: „*Poetisches Supplement zu den Berichten der durstigen chemischen Gesellschaft*“, die teils E m i l J a c o b s e n , teils O t t o N. W i t t verfaßt hatten. Daß darin auch der Präsident Kekulé als Präsident A u j u s t K u l e k é verulkt war, ist selbstverständlich. Die Art, wie es geschah, hat viele Jahre später zu einer Legendenbildung geführt, zu der die humoristische Abhandlung „F. W. F i n d i g : *Zur Constitution des Benzols*“ die Veranlassung gab; ihr Autor ist mir nicht bekannt, es dürfte W i t t gewesen sein. Dort heißt es:

Ich habe gefunden, daß die Zoologie die vollkommensten Hilfsmittel für das Verständniß des Verhaltens der Kohlenstoffatome liefert.

Wie das Kohlenstoffatom 4 Affinitäten besitzt, so besitzen die Angehörigen der Vierhänder vier Hände, mit denen sie andere Gegenstände ergreifen und sich an dieselben anklammern können. Denkt man sich nun eine Gruppe von sechs Angehörigen dieser Familie, z. B. *Macacus cynocephalus*, welche unter sich einen Ring bilden, indem sie sich abwechselnd je zwei und eine Hand reichen, so erhält man ein höchst vollkommenes Analogon des K e k u l é schen Benzolsechsecks (Fig. 1).

Nun aber besitzt der genannte *Macacus cynocephalus* außer seinen eigentlichen Händen noch ein fünftes Greifwerkzeug in Form eines caudalen Appen-

¹⁾ Tageblatt d. 59. Versammlung Deutscher Naturforscher und Aerzte zu Berlin, 1886. S. 126; vgl. auch B. 19, 2578 (1886).

²⁾ Tageblatt u. s. w. 1886, S. 268; vgl. auch B. 19, III, 652.

dix. Zieht man diesen mit in Betracht, dann gelingt es, die 6 Individuen des gezeichneten Ringes auch noch in anderer Weise miteinander zu verbinden. So entsteht nachfolgendes Bild (Fig. 2).

Es erscheint mir nun höchst wahrscheinlich, daß die Analogie zwischen *Macacus cynocephalus* und dem Kohlenstoffatom eine vollkommene ist. In diesem Falle besitzt jedes C-Atom ebenfalls einen caudalen Appendix, welcher zwar nicht zu den normalen Affinitäten gezählt werden kann, trotzdem aber zum Greifen geeignet ist. Sobald nun dieser Appendix, den ich als „causale Residual-Affinität“ bezeichne, ins Spiel kommt, entsteht eine zweite Form des Kekulé'schen Sech-

Fig. 1.



Fig. 2.



ecks, welche von der ersten offenbar verschieden ist und sich von ihr verschieden verhalten muß.

Je nach der Lage nun, in der sich ein Benzolring jeweilig befindet, wird er die eine oder die andere dieser beiden Formen annehmen und dementsprechend eine stetig wechselnde Constitution besitzen.

Es liegt hier ein frappanter Fall von Tautomerie vor, wie er schöner gar nicht gedacht werden kann. Die Hypothese, daß ein Molecül, je nach dem Bedürfnis des mit demselben experimentirenden Chemikers, seine Constitution wechseln und auf's Bequemste einzurichten vermag, gehört zu den großartigsten Errungenschaften des kritisch forschenden menschlichen Geistes; diese Errungen-

schaft, auf die Benzoltheorie angewandt, erscheint als glänzender Leitstern zukünftiger Forschung!

Schnurrenburg-Mixpichel, Privatlaboratorium. Im Mai 1886.

Schon Seite 49 teilte ich mit, wie Kekulé bei Gelegenheit des 25jährigen Jubiläums der Benzoltheorie 1890 die Entstehung der Strukturtheorie erzählte, und muß hier die ersten Sätze wiederholen, um die Legende verständlich zu machen. „Während meines Aufenthaltes in London wohnte ich längere Zeit in Clapham road in der Nähe des Common. Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt.“ „An einem schönen Sommertag fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt; „outside“, auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome.“ Dann schildert er die Bewegung der verschiedenwertigen Atome. Das fiel 1854 vor. Die Benzoltheorie dagegen fand Kekulé 1864 allerdings auch träumend, aber nicht auf einem Omnibus, sondern auf einem Sessel vor dem Kamin seines Arbeitszimmers in Gent.

Aus der ulkigen Abhandlung von F. W. Findig und den Kekulé'schen Träumen in London und Gent entwickelt sich in einem Artikel „Rheinische Universität“. „Von Dr. Max Pollaczek“, erschienen in „Der Tag“. „Sonntag, 1. August 1926. 1. Beiblatt“ folgende Legende. Der Verfasser nennt unter den bedeutendsten Gelehrten, die in Bonn wirkten, auch Kekulé, dessen Verdienst es sei, wenn Deutschland die höchstentwickelte chemische Industrie der Welt habe. Er selbst berichte darüber, wann er die Erkenntnis von der ringförmigen Struktur des Benzolkerns gewann, in origineller Weise. Und nun weiter in Anführungszeichen, als ob es einer Veröffentlichung Kekulé's entnommen sei:

„Ich saß eines Abends auf einem Omnibus in London und sann darüber nach, wie es möglich sei, eine Formel C_6H_6 in einem Structurbild unterzubringen, welches die Eigenschaften des Benzols widerspiegelt. Da sah ich in einem Käfig eine Anzahl Affen, die sich haschten und festhielten und wieder losließen, und mit einem Mal hatten sie einen Ring gebildet. Mit einer Hinterhand hielt sich jeder Affe an dem Käfig, die andere Hinterhand hielt mit beiden Vorderhänden den Nachbar, während der Schwanz lustig in der Luft schwankte. Sechs solcher Affen hatten sich zum Kreise gefaßt, und blitzartig schoß es mir durch den Kopf: Das ist das Bild des Benzols.“

Abgesehen davon, daß diese Kekulé zugeschriebene Affengeschichte besser gefaßt und illustriert von dem Pseudonymen F. W. Findig

stammt, so hat der Nacherfinder den unnötigen Käfig hinzuphantasiert und sie nach London auf einen Omnibus verlegt. Dazu ist die Beschreibung „*Die andere Hinterhand hielt mit beiden Vorderhänden den Nachbar*“ ganz unklar. Der Chemiker F. W. Findig hat das kürzer und zutreffender ausgedrückt und zum Schlusse noch Kekulés Oszillationstheorie verspottet.

Stephan Kekule von Stradonitz ist der Entstehung dieser Legende nachgegangen und hat in einem Aufsatz „*Zwei chemische Visionen*“ festgestellt¹⁾, daß Pollaczek nach eigener Mitteilung die Affengeschichte wortgetreu einem kleinen Buch „*Einführung in die organische Chemie*“, von B. Bavinck²⁾, entnommen habe. Uebrigens scheint Bavinck selbst gelinde Zweifel zu hegen, wenn er zu seiner Erzählung bemerkt:

„Ist es nicht wahr, so ist es doch gut erfunden! Jedenfalls haben diese sechs Affen in der Wissenschaft eine ähnliche Bedeutung, wie Newtons fallender Apfel und Watts Teekessel.“

Es ist also nicht ganz ausgeschlossen, daß Bavinck die Legende einem anderen Autor entnommen hat, einstweilen wird er als Erfinder zu gelten haben.

Im folgenden Jahr bereiteten die Schüler und Freunde von A. W. von Hofmann die für 1888 fällige Feier des 70. Geburtstages des berühmten Chemikers vor. Ein Jahr später konnte Kekulé seinen 60. Geburtstag feiern und ich trat deshalb mit Glaser, Zincke und Adolf von Baeyer in Briefwechsel. Baeyer wies darauf hin, daß im Jahre 1889 die Benzoltheorie Kekulés ihr 25jähriges Jubiläum begehen könne und dieses Ereignis von Seiten der Deutschen Chemischen Gesellschaft festlich begangen werden müsse; er habe sich bereits mit A. W. von Hofmann in Verbindung gesetzt und freudige Zustimmung gefunden.

Feier von Kekulés 60. Geburtstag.

Freund Glaser, damals mit Brunck und Caro einer der Direktoren der aufblühenden Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, übernahm die Beschaffung eines Geburtstagsgeschenkes und ließ ein großartiges

¹⁾ Z. ang. Ch. 40, 736 (1927).

²⁾ Vgl. „*Aus Natur und Geisteswelt*“, Sammlung wissenschaftlich-gemeinverständlicher Darstellungen. 187. Band: „*Einführung in die organische Chemie*“, „(Natürliche und künstliche Pflanzen- und Tierstoffe) von Dr. B. Bavinck, II. Aufl. S. 75. Verlag von B. G. Teubner, Leipzig-Berlin, III. Aufl. 1924. S. 75.

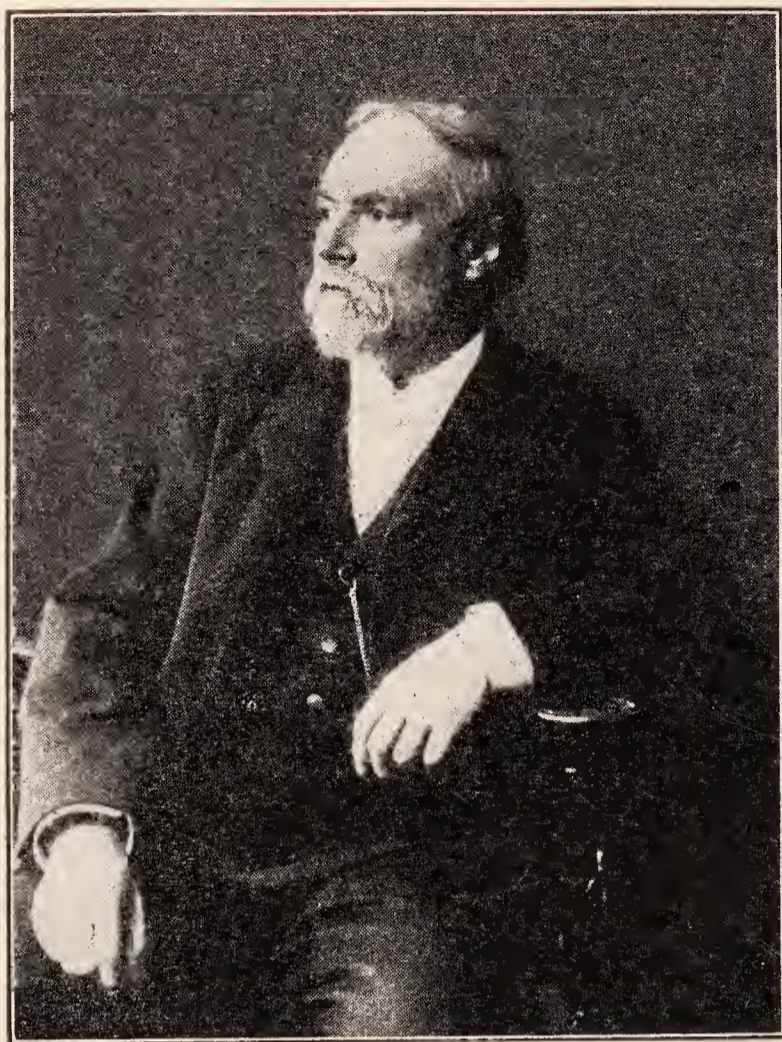


Abb. 104. Albert Küppers.

Album herstellen, in dem 80 Kabinettpographien, je vier auf einer Seite, Raum fanden. Freunde und Schüler Kekulé sandten ihm Bilder, die so zahlreich eingingen, daß das Album nicht reichte und der Rest in einer kleinen Truhe Aufnahme fand.

Kekulé's Sohn Stephan, damals Leutnant im 25. Feldartillerie-Regiment, dem Großherzoglich-hessischen Artillerie-Korps zu Darmstadt, hatte von dem Universitätsbildhauer Professor Albert Küppers eine wundervoll lebenswahre Marmorbüste seines Vaters herstellen lassen. Zur Geburtstagsfeier war dieses Kunst-

werk in der Nische des Studierzimmers, von einer Gruppe von Blattpflanzen umgeben, aufgestellt worden. Zincke, Wallach und Glaser kamen zur Geburtstagsfeier nach Bonn. In schlichten von Herzen kommenden Worten sprach Glaser seinem alten Lehrer die Glückwünsche im Namen der Freunde aus und überreichte das Geburtstagsgeschenk, das Kekulé, der von unserem Vorhaben nichts ahnte, tiefergriffen in Empfang nahm. Er stattete den Spendern ihrer Bilder seinen Dank durch die Gegengabe seiner damals im Atelier J. Schaffgans in Bonn aufgenommenen Photographie ab, die meiner Meinung nach am besten den durchgeistigten Ausdruck seines gedankenreichen Gesichts wiedergibt und die ich deshalb als Titelbild gewählt habe.

Die Marmorbüste ist 1920 von den Elberfelder Farbwerken vorm. Friedrich Bayer & Co. in Leverkusen erworben worden. Zwei weitere Exemplare schuf Küppers auf Bestellung des damaligen kaufmännischen Leiters der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik August Hanser, der die eine seinem Freunde Glaser, die andere Brunck schenkte. Als in Darmstadt 1927 durch die Ernst Ludwigs-Hochschulgesellschaft in der technischen Hochschule das „August Kekulé-

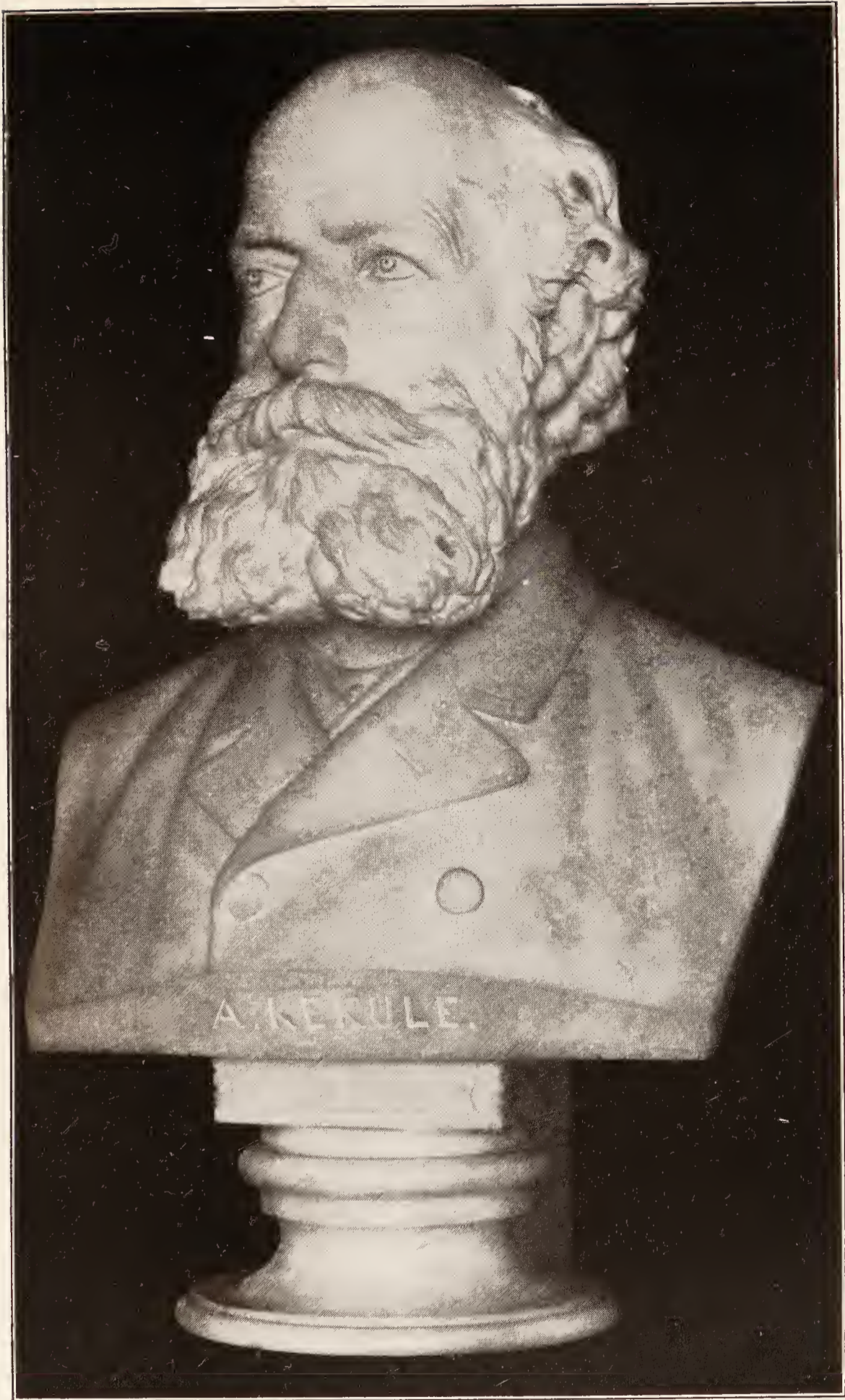


Abb. 105.

Zimmer“ eingerichtet worden war, stiftete Glaser seine kostbare Kekulé-Büste, die seitdem einen Hauptschmuck des mit Erinnerungen an Kekulé gefüllten Raumes bildet. Das schwere Album, für das Kekulé später ein geschmackvolles, mit rotem Plüsch überzogenes Gestell machen ließ, stiftete Kekulé's Sohn Stephan zusammen mit Andenken aller Art an seinen Vater ebenfalls dem August - Kekulé - Zimmer.



Abb. 106. Heinrich Klinger. 1890.

Veränderungen im Lehrpersonal des chemischen Instituts
1888.

In demselben Jahre folgte Otto Wallach einem ehrenvollen Ruf nach Göttingen als Nachfolger von Victor Meyer; er hatte nach Friedrich Mohrs Tod zu dem chemischen Extraordinariat noch den Lehrauftrag für Pharmazie und die Direktion des pharmazeutischen Apparats übernommen. Nach Wallachs Weggang teilte Kekulé nach Rücksprache mit dem damaligen Ministerialdirektor Friedrich Althoff, der ihn in Bonn aufgesucht hatte, diese Aemter, indem er Heinrich Klinger¹⁾ zum Dirigenten der praktischen Uebungen der Pharmazeuten und Direktor des pharmazeutischen Apparates und mich zum Dirigenten der praktischen Uebungen der Chemiker ernennen ließ. Julius Bredt, der sich im Sommersemester 1889 habilitiert hatte, erhielt an meiner Stelle die Unterrichts-Assistentur für organische Chemie.

Das 25 jährige Jubiläum der Aufstellung der
Benzoltheorie.

Die heimische Feier des 60. Geburtstags von Kekulé war das Vor-

¹⁾ 1896 Direktor des pharmazeutischen Laboratoriums in Königsberg i. Pr., seit 1903—1923 Direktor des dortigen chemischen Instituts der Universität.

spiel zu dem am 11. März 1890 von der Deutschen Chemischen Gesellschaft in Berlin veranstalteten Benzolfest. Die deutschen Teerfarbenfabriken beschlossen, bei dieser Gelegenheit die Oelgemälde von August Kekulé und von August Wilhelm von Hofmann durch den berühmten Wiener Maler Heinrich von Angeli für die Nationalgalerie herstellen zu lassen. Nach vorausgegangener Mitteilung erhielt Kekulé, der in den Herbstferien 1889 auf Rigi-Kaltbad weilte und dort seinen 60. Geburtstag am 7. September, umgeben von Frau und allen Kindern, feierte, am 12. September den Besuch von Caro. Dieser gesellschaftlich ungemein gewandte Abgesandte hatte die Aufgabe, Kekulé von der Absicht der Teerfarbenfabriken zu unterrichten, ihn durch Angeli malen zu lassen, und das Gemälde in die Nationalgalerie zu stiften. Es gelang Caros Beredsamkeit, Kekulés Zustimmung für einen Besuch Wiens zu erreichen, um dort Angeli für das Gemälde zu sitzen. Als Hauptargument diente Caros Mitteilung, daß auch Hofmann durch Angeli gemalt werden sollte und damit einverstanden sei. Die Reise nach Wien unternahm Kekulé mit seiner Familie über Zürich, Innsbruck und Salzburg und saß Angeli am 24., 25. und 26. September. Später vollendete Angeli das Gemälde Kekulés im Bonner und das Hofmanns im Berliner chemischen Institut. In der Schrift: „August Wilhelm von Hofmann.“ Ein Lebensbild, erzählt Jacob Volhard¹⁾ Folgendes von den beiden Bildern:

„Das Bildnis Hofmanns ist ausgezeichnet gelungen, von sprechender Aehnlichkeit, geistvoll, frisch und lebendig.“

„Das Portrait Kekulés kann ich nicht ebenso gut finden. Die Aehnlichkeit läßt zwar nichts zu wünschen; in geistiger Auffassung, Frische und Lebendigkeit aber scheint es mir hinter dem Hofmanns erheblich zurückzubleiben. Mag sein, daß der Maler recht hat, wenn er dafür Kekulés Schwerhörigkeit verantwortlich machen will; „„n'Daub'n““, meint er, „„kann i nit moln““. Da der Maler einen von seinem Modell etwas entfernten Standpunkt einnehmen muß und bei der Unterhaltung, weil er dabei weiter arbeitet, nicht nach dem Modell, sondern nach dem Bild hin spricht, so kann eine lebhaftere Unterhaltung mit dem Schwerhörigen nicht wohl aufkommen; ohne eine solche werden aber die Züge des „Sitzenden“ sehr bald den Ausdruck der Ermüdung annehmen, d. h. Mangel an Ausdruck zeigen.“

¹⁾ B. 35, III, Sonderheft, S. 187/188.

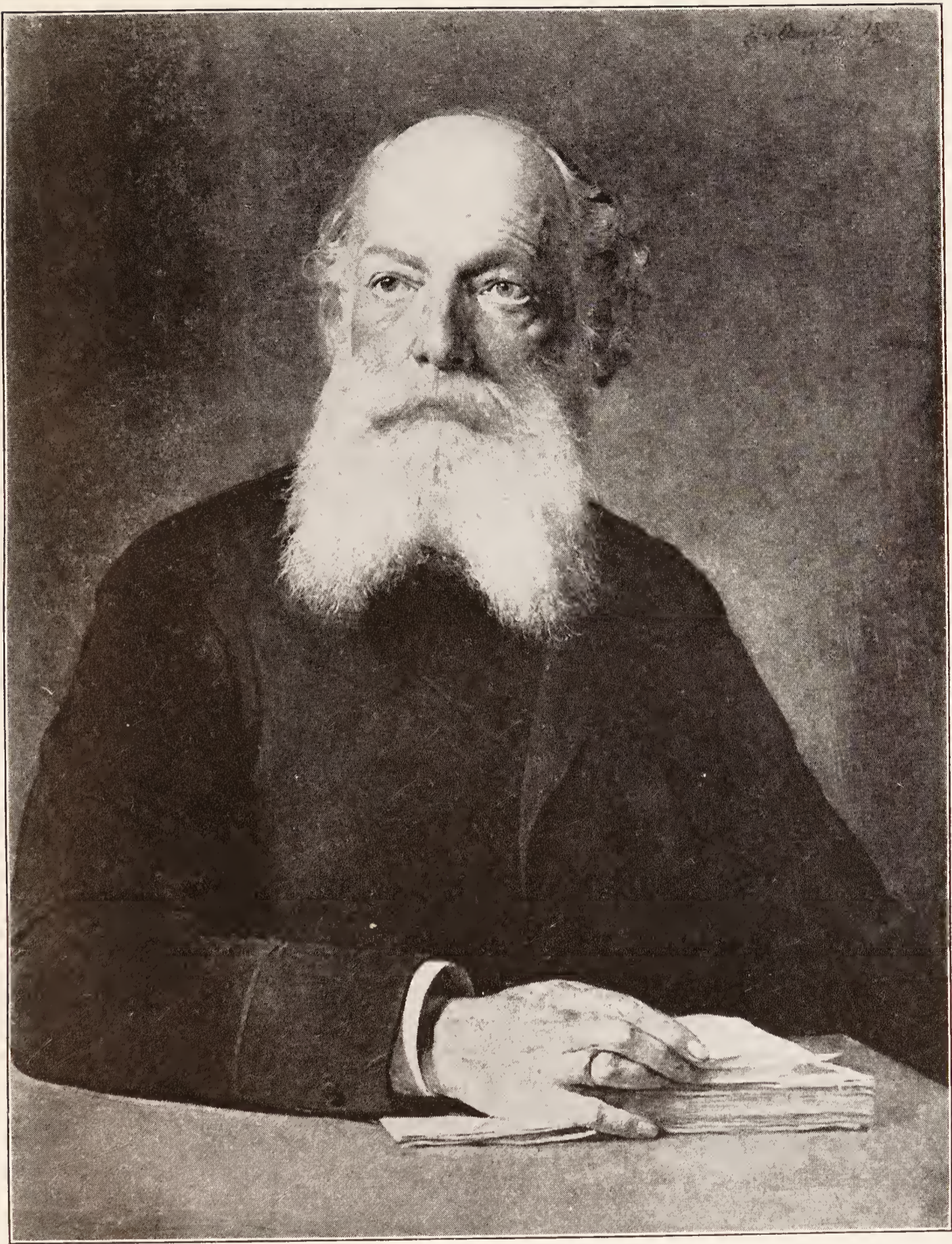


Abb. 107. August Kekulé.
Photographie der Photogravüre des Angeli'schen Gemäldes.

V o l h a r d s Urteil kann ich nicht unbedingt beistimmen. Ich selbst sah A n g e l i zweimal beim Malen Kekulés zu. Der lebhaft Wiener sprach dabei viel mit Kekulé, den er doch immer wieder ansehen mußte. Das Modell gab sich alle Mühe, den Reden des Künstlers zu folgen und antwortete gern, wenn auch A n g e l i vieles plaudernd erzählte, auf was er keine Antwort erwartete. So ist denn der Ausdruck Kekulés auf dem Bild nicht der eines ermüdeten Mannes, sondern, wie es mir vorkommt, eher der eines gespannt zuhörenden Mannes. Der Künstler hat vielleicht unbewußt die Schwerhörigkeit Kekulés zum Ausdruck gebracht. Hervorragend gut ist ihm auch Kekulés charakteristische Hand gelungen.

Beide Bilder waren vollendet, als sich Kekulé mit seiner Gattin am 9. März 1890 nach Berlin begab, wo er im Gasthof Kaiserhof Wohnung nahm. Ich war ebenfalls nach Berlin gefahren und erlebte die unvergeßliche Feier mit, die so gelegt war, daß sie am Tage nach der am 10. März abgehaltenen regelmäßigen Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft stattfand. Dem Bericht¹⁾ über diese, wie gewöhnlich im großen Hörsaal des chemischen Instituts der Universität abgehaltenen Sitzung entnehme ich folgende Mitteilungen: Der Präsident der Gesellschaft, A. W. H o f m a n n, begrüßte als Vorsitzender Kekulé und bat ihn, an seiner Seite Platz zu nehmen, sodann die zahlreich aus der Nähe und aus der Ferne zu dem Ehrentage des gefeierten Mannes Eintreffenden. In den Annalen der Deutschen Chemischen Gesellschaft sei keine Sitzung verzeichnet, zu welcher sich eine auch nur entfernt ähnliche Zahl von Koryphäen der chemischen Wissenschaft zusammengefunden habe. Er danke im Namen des Vorstandes Hrn. Kekulé für sein persönliches Erscheinen am heutigen Abende, ohne welches eine Versammlung, wie die hier vereinte, niemals zustande gekommen wäre.

Hr. A v. B a e y e r nimmt alsdann das Wort, indem er der Gesellschaft Vorschläge zur Vereinfachung und schärferen Präzisierung der Nomenklatur organischer Verbindungen unterbreitet. An der Diskussion beteiligen sich eine Reihe von Gelehrten.

Alsdann hält Hr. C. B i s c h o f f aus Riga einen Vortrag „*Ueber die Aufhebung der freien Drehbarkeit von einfach verbundenen Kohlenstoffatomen*“²⁾).

¹⁾ B. 23, 563 (1890).

²⁾ B. 23, 623 (1890).

„Endlich nimmt Hr. Kekulé, einem allseitig geäußerten Wunsch entsprechend, das Wort und macht der Gesellschaft in einstündigem, mit dem glücklichsten Humor gewürzten und von der Versammlung mit rauschendem Beifall aufgenommenen Vortrag, Mitteilung über neue Versuche, welche er zur Feststellung der *Konstitution des Pyridins* unternommen hat.“

Leider war für keinen Stenographen gesorgt, der Kekulé's Rede festhielt und er selbst hatte sie durch keine schriftliche Aufzeichnung vorbereitet, da ihm die Ergebnisse seiner in den sechs vergangenen Jahren ausgeführten Experimental-Untersuchungen über das Pyridin in ihrer logischen Aneinanderreihung ganz gegenwärtig waren.

Am folgenden Tag begann um fünf Uhr die Festsitzung im Berliner Rathaus. Mein Freund, Gustav Schultz, seit mehreren Jahren Leiter des Untersuchungslaboratoriums der Aktien-Gesellschaft für Anilinfabrikation in Berlin, übernahm es, über diese Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft einen Bericht¹⁾ zu erstatten, dem ich die Angaben über den Verlauf der denkwürdigen Sitzung entnehme.

Der Festsaal war auf das Glänzendste erleuchtet, mit Lorbeer und Palmen reich und geschmackvoll geschmückt. Das Rednerpult stand vor dem Kongreßbilde Anton von Werners, zu seinen beiden Seiten waren die Tische und Sitze des Vorstandes der Deutschen Chemischen Gesellschaft angeordnet. Zahlreiche Freunde und Verehrer des Jubilars, hiesige und auswärtige Mitglieder der Deutschen Chemischen Gesellschaft, Vertreter der Staats- und Stadtbehörden, sowie von gelehrten Körperschaften, namhafte Gelehrte und Industrielle, die teilweise mit ihren Damen erschienen waren, begrüßten den Jubilar bei seinem Erscheinen, der zur Seite Sr. Exzellenz des Herrn Kultusministers von Gossler seinen mit frischem Grün umwundenen Sessel einnahm.

Die Eröffnungsrede von A. W. v. Hofmann bezeichnete Volhard in dem Lebensbild des Redners²⁾ als ein Muster populärer Darstellung, das zugleich sehr charakteristisch ist für den verbindlichen und humorvollen Ton, den er bei seinen Reden anzuschlagen wußte. In kurzen Zügen entwickelte Hofmann die Geschichte des Benzols, das Faraday 1828 aus dem Gas gewonnen hatte. Beim Abschied von England habe ihm Faraday die kleine Röhre geschenkt, die er in Händen

¹⁾ B. 23, 1263—1312 (1890).

²⁾ B. 35, III. Sonderheft, S. 1—284; vgl. S. 164, 165, 166.

hielt. „Sie enthält das erste Specimen von Benzol“, sagte Faraday, „welches ich im Jahre 1828 aus dem comprimierten Leuchtgas gewonnen habe. Damit nichts durch Verdampfen verloren gehe, ist die Flüssigkeit in eine Röhre eingeschmolzen.“ Seine Rede schließt *H o f m a n n* folgendermaßen:

„Verehrte Festgenossen! Ich habe Sie eilenden Fußes der Laufbahn des Benzols entlang geführt. Nur bei wenigen Etappen derselben haben wir uns kurz aufgehalten. Der beste Theil der Geschichte kommt aber, wie immer, zuletzt. Noch haben Sie zu erfahren, wie das Benzol in die Hände Kekulés gelangt ist, und was dieser geniale Forscher aus demselben gemacht hat. Prof. v o n B a e y e r wird Ihnen zeigen, wie der Scharfsinn dieses Mannes bis in die Eingeweide des Benzols eingedrungen ist, wie sich seinem geistigen Auge die Lagerung der Atome in diesem Körper erschlossen hat, wie er erkannt hat, daß sich diese Atome, eines nach dem anderen, durch anderweitige Atome oder Atomkomplexe ersetzen lassen und wie das Benzol durch diese Erkenntnis die Muttersubstanz eines großen Theiles der in dem Thiere und in der Pflanze auftretenden Verbindungen geworden ist. Er wird Ihnen das Benzol als die Fackel schildern, welche in dem letzten Vierteljahrhundert den Pfad der in das Gebiet der chemischen Erscheinungen Eindringenden erhellt hat, als das leuchtende Sternbild, nach welchem die chemischen Forscher auch kommender Zeiten dankbar ihren Curs steuern werden.“

Dazu bemerkt *V o l h a r d* in dem Lebensbild von *A. W. v o n H o f m a n n*¹⁾: „Der begeisterte Ausdruck neidloser Anerkennung der großen Verdienste des einzigen Fachgenossen, der damals *H o f m a n n* die erste Stelle unter den Chemikern nicht nur Deutschlands, man darf fast sagen, der Welt streitig machen konnte, verdient unsere volle Bewunderung. Dies um so mehr, als in der Verherrlichung Kekulés keineswegs eine der bei Festreden üblichen Uebertreibungen zu erblicken ist, die der Zuhörer, wie *H o f m a n n* an anderem Orte bemerkte, alsbald auf ein legitimes Maaß zurückführt, sondern wirkliche Wertschätzung Kekulés.“ „Als er, um die Jurysitzung in der Konkurrenz für das *L i e b i g*-Denkmal zu leiten, in München war,“ erzählt *V o l h a r d*, „verkehrten wir viel miteinander, und gelegentlich kam die Sprache auf Kekulé, der auch Mitglied der Jury und sofort nach der Sitzung abgereist war. Da sagte *H o f m a n n* zu mir: „Alle meine Entdeckungen gäbe ich hin gegen den einen Gedanken Kekulés.“

¹⁾ B. 35, III. Sonderheft, S. 165 (1902).

Ich wende mich nun zu dem Festredner Adolf von Baeyer. Er erinnerte an den Einfluß, den A. W. von Hofmanns Arbeiten über das Anilin und die Anilinfarbstoffe auf die Entwicklung der organischen Chemie ausgeübt haben. Um jedoch ein Bild von dem großen Impulse zu geben, den die Chemie durch Kekulé's theoretische Arbeiten empfangen haben, reiche die ihm zugemessene Zeit nicht aus. Er wolle sich daher darauf beschränken zu untersuchen, ob die Benzoltheorie Kekulé's auch richtig gewesen sei.

Baeyer wies zunächst auf Kekulé's Atommodelle hin, und daß er sieben Jahre vor van't Hoff das Kohlenstoffatom mit einem Tetraëder verglichen habe, und stellt den Satz auf: „Das, was van't Hoff der Kekulé'schen Idee hinzugefügt hat, war eigentlich etwas, das in den Modellen enthalten und von Kekulé nur gewissermaßen hinausinterpretiert worden ist.“

„Es ist da mit den Kekulé'schen Modellen einigermaßen gegangen, wie es Hertz von der elektromagnetischen Lichttheorie Maxwells sagt: „Man kann diese wunderbare Theorie nicht studieren, ohne bisweilen die Empfindung zu haben, als wohne den mathematischen Formeln selbständiges Leben und eigener Verstand inne, als seien dieselben klüger als wir, klüger als ihr Erfinder, als gäben sie uns mehr heraus, als seinerzeit in sie hineingelegt wurde.“

Baeyer setzt dann auseinander, worin nach seiner Meinung das Kekulé'sche Atommodell des Kohlenstoffs klüger als sein Erfinder war und was es mehr herausgegeben habe, als er hineingelegt hatte. Kekulé erkannte die Stereochemie des Kohlenstoffs nicht und nur diesen einen Punkt richtig erfaßt und aufs fruchtbarste verwertet zu haben, sei das unbestreitbare Verdienst von van't Hoff. Von dem Kohlenstoffatommodell ausgehend, leitet dann Baeyer seine Spannungstheorie ab, die erklärt, warum die Ringfestigkeit von der Zahl der den Ring bildenden Kohlenstoffatome abhängt. Nach diesen einleitenden Betrachtungen geht Baeyer auf Kekulé's beide Benzolformeln ein, von denen die eine die sechs den Ring bildenden Kohlenstoffatome in einfacher, die andere in abwechselnd doppelter und einfacher Bindung zeigt. Außerdem sei noch die Ladenburg'sche Prismenformel in Betracht zu ziehen. An der Hand eigener und der Versuche anderer Forscher beweist Baeyer, daß die Prismenformel unrichtig ist und die beiden Kekulé'schen Formeln zwei Zustände des Benzolringes darstellen, wenn man in der Formel mit den einfachen Bindungen der sechs Kohlenstoffatome einen

starken, nach dem Inneren des Moleküls gerichteten Druck annimmt, den er durch sechs Pfeile andeutet. Am Schlusse seiner nur den anwesenden Chemikern verständlichen Ausführungen wendet sich B a e y e r unmittelbar mit folgenden Worten an Kekulé:

„Hochgeehrter Lehrer und theurer Freund!

„Wenn diese Arbeiten auch nicht zu dem Zweck unternommen sind, die Richtigkeit Ihrer Formel zu beweisen, sondern überhaupt einen tieferen Einblick in die Natur des Benzols zu gewinnen, so hat mir dieses Resultat doch eine reine und ungetrübte Freude bereitet. Es setzt mich in den Stand, am heutigen Tage vor einer auserlesenen Versammlung darzutun, daß Ihre vor 25 Jahren ausgesprochene Lehre nicht nur eine zwar zu weiterem Schaffen anregende, aber doch v e r g ä n g - l i c h e Hypothese gewesen ist, sondern daß sie auch nach einem so langen Zeitraum und einer beispiellosen Entwicklung unserer Wissenschaft noch immer der beste Ausdruck für die Thatsachen ist.

„Sie haben in Ihrer Benzoltheorie zuerst dem Gedanken Ausdruck gegeben, daß die Atome des Kohlenstoffs nicht nur einfache und verzweigte Ketten, sondern auch Ringe bilden können. Die Erfahrung hat dies nicht nur bestätigt, sondern auch gezeigt, daß diese ringförmigen Gebilde in der organischen Natur die größte Bedeutung haben. Sie hat gelehrt, daß unter der unendlichen Zahl von Combinationen gerade die einfachen, dem Benzol ähnlichen Ringe durch ihre Beständigkeit sich auszeichnen.

„Wenn wir daher heute den Geburtstag der Benzoltheorie feiern, so feiern wir auch gleichzeitig die Begründung der Lehre vom Kohlenstoffringe. Und damit ist noch nicht die Bedeutung des heutigen Tages erschöpft. Die Aufstellung der Benzolformel war eigentlich der Abschluß der 7 Jahre früher von Ihnen aufgestellten Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffs und der Atomverkettung.

„Als Sie in die wissenschaftliche Arena traten, hatte man eben begonnen, sich eine genauere Vorstellung von der Atomverbindung in den einfachsten Stickstoff- und Sauerstoffderivaten zu bilden. Ueber die Natur der Kohlenwasserstoffe und der kohlenwasserstoffhaltigen Radikale herrschte aber noch völliges Dunkel.

„Dieselben erschienen, wie D u m a s sich ausdrückt, als Planetensysteme, zusammengehalten durch eine der Gravitation ähnliche, aber nach viel komplizierteren Gesetzen wirkende Kraft.

„Da griffen Sie mit starker Hand in den Entwicklungsgang der Ideen

ein, und zeigten, daß die Verbindung der Atome, in Folge einer spezifischen Eigenschaft derselben, nach den einfachsten Zahlen erfolgt. Sie leisteten dadurch der Wissenschaft einen ähnlichen Dienst, wie es einst Dalton getan, als er die stöchiometrischen Verhältnisse durch die Atomtheorie erklärte. Die allgemeinen Gesetze der Mechanik reichen nicht aus, um das Wesen der Materie zu erklären; die Atome besitzen spezifische Eigenschaften, deren Kenntniß der Anwendung der Mechanik vorausgehen muß. Diese Kenntniß verdanken wir Ihnen; sie bildet den Inhalt der Strukturchemie, sie hat durch die Benzoltheorie einen vorläufigen Abschluß erreicht.

„Und wenn wir die Strukturchemie mit einem Hause vergleichen dürfen, so war die Benzolformel der Schlußstein desselben. Das Gebäude war vor 25 Jahren gerichtet und erwartete, stolz und herrlich anzuschauen, die Scharen derer, die da kommen würden, es auszubauen. Diese Scharen — wir sind es selbst — wir lassen heute die emsigen Hände ruhen und feiern zu Ehren des kühnen Architekten

das Richtfest der Strukturchemie.“

Auf Baeyers Rede folgte die Ueberreichung der zahlreichen Adressen und Glückwunschtelegramme von chemischen Gesellschaften, Akademien, chemischen Instituten und Freunden. Zuerst verlas Prof. Wichelhaus, einst Kekulés Schüler in Gent, die künstlerisch besonders schön ausgestattete Adresse der Deutschen Chemischen Gesellschaft. Die ebenfalls kunstvoll ausgeführte Adresse der ältesten chemischen Gesellschaft, der Chemical Society of London trug Prof. Armstrong aus London vor. Martius verlas ein von zahlreichen Mitgliedern der Société chimique de Paris unterzeichnetes Glückwunschsreiben. Im Namen der Russischen Physico-chemischen Gesellschaft an der Kaiserlichen Universität zu St. Petersburg brachte Bischof aus Riga ein von D. Mendelejeff und N. Menschutkin unterzeichnetes Schreiben zur Kenntnis. Dann sprach Prof. Körner aus Mailand, einst Kekulés Assistent in Gent, im Namen der Akademien von Turin, Bologna, Mailand und der Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät zu Pisa und zahlreicher italienischer akademischer Lehrer. „In der Tat, von den Alpen bis zum Lilybaeum sind Glückwünsche in Brief- oder Telegrammform eingetroffen, die beredtes Zeugnis ablegen von der Verehrung, die man in Italien Ihren Arbeiten zollt.“

Der Präsident A. W. von Hofmann teilt dann mit, daß ihm im

letzten Augenblick eine wahre Flut von Telegrammen ausgehändigt worden sei, Telegramme der Accademia dei Lincei in Rom, der Akademien und Universitäten von Neapel, Palermo, Bologna, Milano, Padua, Pisa, Florenz, Siena, Parma, von denen er das der Accademia dei Lincei verlas.

Der Wortlaut aller dieser Glückwünsche ist in dem Festbericht niedergelegt.

Dann nahm Glaser, wie Körner in Gent Kekulé's Assistent, das Wort, um im Auftrag der deutschen Teerfarbenfabriken Kekulé zu huldigen, dessen Porträt sie durch einen ausgezeichneten Künstler für die Nationalgalerie hätten herstellen lassen. Er schloß seine Ansprache mit dem Satz:

„Mögen durch diese großartige Schöpfung Heinrich von Angelis auch späteren Geschlechtern die verehrten Züge des großen Meisters überliefert werden, möge das prächtige Bild Zeugnis ablegen von der Verehrung und Dankbarkeit deutscher Industrieller für den genialen Forscher und erfolgreichen Lehrer **August Kekulé.**“

Der Präsident bat nunmehr den Jubilar das Wort zu nehmen. Kekulé hatte seinen guten Tag. Trotz dem anstrengenden Sitzungsabend und dem Anhören der vielen Reden sprach er formvollendet ohne Ermüdung mit überlegener Frische. Der Inhalt seiner bedeutenden Ausführungen ist in mehrfacher Hinsicht von größtem Wert. Denn sie geben uns Aufschlüsse über seine Auffassung der Entwicklung der Chemie in der Mitte des vorigen Jahrhunderts, sie gewährten uns Einblicke in seine Gedanken- und Ideenwelt und sein Leben und Werden. Daher sind seine Betrachtungen an vielen Stellen dieser Lebensbeschreibung verwendet worden.

Unter wörtlicher Wiedergabe einiger der wichtigsten Aussprüche nahm die Rede folgenden Verlauf. Zunächst dankt Kekulé Allen, die ihn zum 25jährigen Jubiläum seiner Benzoltheorie beglückwünscht haben. Dann wendete er sich an Hofmann und den Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft mit den Worten:

„Sie haben ohne zureichenden Grund eine außergewöhnliche und außergewöhnlich großartige Feier veranstaltet und haben dieser Feier den Stempel meines Namens aufgedrückt. So bin ich, sehr gegen meine Neigung, genötigt, von meiner Person zu reden und die Frage zu erwägen, ob meine geringen Verdienste eine derartige Huldigung und ob sie überhaupt eine Huldigung verdient haben.“

„Sie feiern das Jubiläum der Benzoltheorie. Ich muß zunächst sagen, für mich selbst war diese Benzoltheorie nur eine Konsequenz, und zwar eine leidlich naheliegende Konsequenz der Ansichten, die ich mir über den chemischen Wert der Elementaratome und über die Art der Bindung der Atome gebildet hatte, also der Ansichten, die wir jetzt als Valenz- oder Strukturtheorie zu bezeichnen gewohnt sind.“

„Aber wo ist das besondere Verdienst?“

„Meine Herrn Fachgenossen! Wir alle stehen auf den Schultern unserer Vorgänger; ist es da auffallend, daß wir eine weitere Aussicht haben als sie? Wenn wir auf den von unseren Vorgängern gebahnten Wegen, oder wenigstens auf den von ihnen betretenen Pfaden mühelos zu den Punkten gelangen, welche Jene, mit Ueberwindung zahlreicher Schwierigkeiten, als die äußersten erreicht haben: ist es da ein besonderes Verdienst, wenn wir noch die Kraft besitzen, weiter wie sie in das Gebiet des Unbekannten vorzudringen?“

Daran knüpfte er seine Darlegung der Entwicklung der Chemie. Vor jetzt 50 Jahren hatte sich der Strom in zwei Arme geteilt, der eine folgte Laurent und Dumas, der andere Berzelius. Der erstere, die Heerschar der Typiker, kam zuerst ans Ziel, die anderen, Frankland an der Spitze, waren auch angelangt.

„Unsere jetzigen Ansichten stehen nicht, wie man öfter behauptet hat, auf den Trümmern früherer Theorien. Keine der früheren Theorien ist durch spätere Geschlechter als vollständig irrig erkannt worden; alle konnten, gewisser unschöner Schnörkel entkleidet, in den späteren Bau aufgenommen werden und bilden mit ihm ein harmonisches Ganzes.“

So kommt er auf die Entstehung seiner Abhandlung über die Valenztheorie und der über die Benzoltheorie zu sprechen und leitet zu der Art, wie er diese Ideen gefunden habe, mit folgendem Satz hinüber:

„Vielleicht ist es für Sie von Interesse, wenn ich durch höchst indiskrete Mitteilungen aus meinem geistigen Leben Ihnen darlege, wie ich zu einzelnen meiner Gedanken gekommen bin.“

Die bereits an zwei verschiedenen Stellen der Lebensbeschreibung getrennt gebrachten beiden Erzählungen, die höchst eigenartig und kennzeichnend für Kekulés Geistesarbeit sind, sollen nunmehr in dem Zusammenhang, in dem sie in der Rede aufeinander folgen, angeführt werden.

„Während meines Aufenthaltes in London“ — im Jahr 1854 — „wohnte ich längere Zeit in Clapham road, in der Nähe des Common.

Die Abende aber verbrachte ich vielfach bei meinem Freund Hugo Müller in Islington, dem entgegengesetzten Ende der Riesenstadt. Wir sprachen da von mancherlei, am meisten aber von unserer lieben Chemie. An einem schönen Sommertage fuhr ich wieder einmal mit dem letzten Omnibus durch die zu dieser Zeit öden Straßen der sonst so belebten Weltstadt; „outside“ auf dem Dach des Omnibus, wie immer. Ich versank in Träumereien. Da gaukelten vor meinen Augen die Atome. Ich hatte sie immer in Bewegung gesehen, jene kleinen Wesen, aber es war mir nie gelungen, die Art ihrer Bewegung zu erlauschen. Heute sah ich, wie vielfach zwei kleinere sich zu Pärchen zusammenfügten; wie größere zwei kleine umfaßten, noch größere drei und selbst vier der kleinen festhielten, und wie sich alles in wirbelndem Reigen drehte. Ich sah, wie größere eine Reihe bildeten und nur an den Enden der Kette noch kleinere mitschleppten. Ich sah, was Altmeister K o p p , mein hochverehrter Lehrer und Freund, in seiner ‚Molekularwelt‘ uns in so reizender Weise schildert; aber ich sah es lange vor ihm. Der Ruf des Conducteurs ‚Clapham road‘ erweckte mich aus meinen Träumereien, aber ich verbrachte einen Theil der Nacht, um wenigstens Skizzen jener Traumgebilde zu Papier zu bringen. So entstand die Strukturtheorie.

„Aehnlich ging es mit der Benzoltheorie. Während meines Aufenthaltes in Gent, in Belgien, bewohnte ich elegante Junggesellenzimmer in der Hauptstraße. Mein Arbeitszimmer aber lag nach einer engen Seitengasse und hatte während des Tages kein Licht. Für den Chemiker, der die Tagesstunden im Laboratorium verbringt, war dieß kein Nachtheil. Da saß ich und schrieb an meinem Lehrbuch; aber es ging nicht recht; mein Geist war bei anderen Dingen. Ich drehte den Stuhl nach dem Kamin und versank in Halbschlaf. Wieder gaukelten die Atome vor meinen Augen. Kleinere Gruppen hielten sich diesmal bescheiden im Hintergrund. Mein geistiges Auge, durch wiederholte Gesichte ähnlicher Art geschärft, unterschied jetzt größere Gebilde von mannigfacher Gestaltung. Lange Reihen, vielfach dichter zusammengefügt; alles in Bewegung, schlangenartig sich windend und drehend. Und siehe, was war das? Eine der Schlangen faßte den eigenen Schwanz und höhnisch wirbelte das Gebilde vor meinen Augen. Wie durch einen Blitzstrahl erwachte ich, auch diesmal verbrachte ich den Rest der Nacht, um die Konsequenzen der Hypothese auszuarbeiten.“

Diese Vision Kekulé's hat vielleicht der Ring der unglücklichen Gräfin G ö r l i t z vermittelt, der aus zwei ineinander verschlungenen Rei-

fen in Gestalt zweier sich in den Schweif beißender Schlangen, der eine aus Gold, der andere aus Platin, bestand, und der im Prozeß eine für den Mörder *Stauff* verhängnisvolle Rolle spielte. (Vgl. S. 18.)

„Lernen wir träumen, meine Herren, dann finden wir vielleicht die Wahrheit:

„Und wer nicht denkt,
Dem wird sie geschenkt,
Er hat sie ohne Sorgen“ —

aber hüten wir uns, unsere Träume zu veröffentlichen, ehe sie durch den wachenden Verstand geprüft worden sind.“

„Unzählige Keime des geistigen Lebens erfüllen den Weltraum, aber nur in einzelnen, seltenen Geistern finden sie den Boden zu ihrer Entwicklung; in ihnen wird die Idee, von der Niemand weiß, von wo sie stammt, in der schaffenden That lebendig.“

So fängt der vierte von *Justus von Liebig's* berühmten chemischen Briefen an, auf den hinweisend *Kekulé* die Frage aufwirft:

„Warum fanden nun die vor 25 Jahren umherschwirrenden Keime der Struktur- und Benzol-Idee gerade in meinem Kopf den für ihre Entwicklung geeigneten Nährboden?“

Damit findet er den Uebergang zu Mitteilungen aus seinem Leben, über seine Anlagen zu Mathematik und Zeichnen, sowie über seine akademische Ausbildung, die ich in den Abschnitten „Jugendzeit“, „Lehr- und Wanderjahre“ verwertet habe. Aus der Schule von *Liebig* und *Will* hervorgegangen, hörte *Kekulé* in Paris *Dumas* und *Wurtz* und gewann die Freundschaft von *Charles Gerhardt*, in London die von *Williamson* und sagt:

„Ursprünglich Schüler von *Liebig*, war ich zum Schüler von *Dumas*, *Gerhardt* und *Williamson* geworden; ich gehörte keiner Schule mehr an.

„Dieser Umstand und die Richtung, welche die früheren architektonischen Studien meinem Geist gegeben, ein unwiderstehliches Bedürfnis nach Anschaulichkeit; sie sind offenbar die Ursache davon, daß jene vor 25 Jahren in der Luft umherschwirrenden chemischen Ideenkeime gerade in meinem Kopf den für sie geeigneten Boden fanden. Der Mensch ist eben ein Ausdruck der Verhältnisse, in denen er groß geworden; ein besonderes Verdienst erwächst ihm daraus nicht.“

Kekulé erzählt dann von seiner Art zu arbeiten und knüpft daran Ermahnungen an die junge Generation der Chemiker. Den Schluß seiner

Rede richtete er an G l a s e r, „der so lange sein treuer Mitarbeiter gewesen sei und an die „Anilinfarben-Fabriken“, denen er die Stiftung seines Gemäldes für die Nationalgalerie verdanke, die doch eigentlich nur dazu bestimmt sei, Kunstwerke aufzunehmen. Schalkhaft bemerkt er: „Aber es will mir scheinen, als solle ich unter dem Namen A n g e l i dort eingeschmuggelt werden.“ Er dankt dann den Anilinfarben-Fabriken für die seine Verdienste weit übersteigende Anerkennung.

Mit einem dreifachen auf den Jubilar ausgebrachten Hoch, in das die Versammelten stürmisch einstimmten, beendete H o f m a n n die denkwürdige Sitzung, der sich das Festmahl in den prächtigen, in der Potsdamer Straße gelegenen Räumen der „Gesellschaft der Freunde“ unmittelbar anschloß. Den schönsten Schmuck verlieh dem Saal das Meisterwerk A n g e l i s, das Oelgemälde Kekulé's. Die Aufeinanderfolge der Trinksprüche mag man in dem Bericht von G u s t a v S c h u l t z nachlesen.

Am Abend des auf das Benzolfest folgenden Tages traf ich, von einer Abendgesellschaft bei Geheimrat P r i n g s h e i m, dem Schwiegervater von L a d e n b u r g und guten Freund meines Schwiegervaters, P f l ü g e r, zurückkehrend, um Kekulé eine große Zahl von Chemikern im Kaiserhof, wo ich ebenfalls wohnte, versammelt. Da rief mich, als ich vorübergehen wollte, B a e y e r an: „A n s c h ü t z, Sie sind der jüngste von uns, fahren Sie, bitte, morgen Vormittag bei H o f m a n n vor, aber im Zylinder und Frack, er hat Sinn dafür, und fragen ihn, wann die noch in Berlin anwesenden Schüler Kekulé's kommen dürften, um ihm für den glänzenden Verlauf der von ihm geleiteten Feier zu danken.“ Das geschah, und am Nachmittag traten wir, acht Mann hoch, bei H o f m a n n an, der uns mit stolzer Freude sein von A n g e l i wundervoll für die Nationalgalerie gemaltes Bild zeigte.

Im Leben Kekulé's bedeutete die ganze Feier einen Höhepunkt, auf dem er sich in der neidlosen Bewunderung seiner Leistungen durch seine Fachgenossen sonnen durfte.

Kaiser und König W i l h e l m II. verlieh Kekulé in Anerkennung seiner Verdienste am 10. März den Kronenorden zweiter Klasse und empfing seinen alten Lehrer am 15. März in Audienz. Der Prinzregent L u i t p o l d bestätigte Kekulé's Wahl zum Ritter des Maximilianordens für Wissenschaft und Kunst in Bayern. Im Anschluß daran sei mitgeteilt, daß schon 1885 Kekulé durch die C o p l e y - Medaille und 1889 durch die H u y g h e n s - Medaille ausgezeichnet worden war.

Das 50 jährige Stiftungsfest der Chemical Society.

Ein Jahr später, am 24. und 25. Februar 1891, feierte die englische Chemische Gesellschaft ihr 50jähriges Stiftungsfest in großartiger Weise.¹⁾ Professor Odling²⁾ berichtete in knapper Form über die Entwicklung der chemischen Theorien seit Gründung der Gesellschaft. Er war der berufenste Gelehrte, um Kekulé's wissenschaftliche Leistungen zu würdigen, als dessen unmittelbarer Vorläufer er anzusehen ist. Nachdem Odling die Bedeutung des periodischen Systems hervorgehoben hatte, das die Eigenschaften der Elemente als periodische Funktion ihrer Atomgewichte zum Ausdruck bringt, fährt er fort:

„In another direction, this property of the elements led in the acute mind of Kekulé to a most far reaching conception of chemical combination — a conception which has had the greatest influence upon our ideas — namely, the law of chemical combination by the mutual saturation of acidities. The extension of his views on this subject, more especially in relation to the benzenes and their derivatives, has laid the foundation for an entirely new development of the fundamental laws, so to speak, of organic chemistry. We are no longer content with the notion of constituent groupings or radicals, but base our ideas of chemical constitution upon the often complex relationship of constituent elementary atoms. The conception put forward by Kekulé has further opened the way to a study of what, only within the period of the existence of the Chemical Society, can be regarded as having become a definite subject of inquiry, the phenomena of isomerism. Our early view of the subject was that it was of but little importance, having reference to an out-of-the-way occurrence met with only now and then. It is now recognised as a fundamental problem of chemical combination, the resolution of which, so far as it has been resolved, constitutes one of the greatest triumphs of modern organic chemistry.“

Da der Festbericht erst 1896, dem Sterbejahr Kekulé's, erschienen ist, so wird er ihn kaum gelesen haben, und damit wäre ihm eine große Freude entgangen. Denn ich bin überzeugt, daß Kekulé gerade

¹⁾ Vgl. The Jubilee of the Chemical Society of London. Record of the Proceedings together with an account of the History and Development of the Society, 1841—1891. London 1896. 292 Seiten mit einem Bild von Graham.

²⁾ Odling ist am 5. Sept. 1829 geboren, also zwei Tage früher als Kekulé.

O d l i n g s U r t e i l über die Bedeutung seiner Valenztheorie besonders hoch eingeschätzt hätte.

Wie tief der Eindruck war, den Kekulé's Vortrag über die Konstitution des Pyridins in der Sitzung der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 10. März auf seine ihm zuhörenden Fachgenossen ausgeübt hatte, geht aus einem Briefe seines Freundes Volhard vom 8. Juni 1890 hervor:

Lieber Kekulé!

Der Glanzpunkt des Benzolfestes in Berlin war nach meiner und vieler Fachgenossen Meinung der Vortrag des Jubilars über die Constitution des Pyridins in der dem Fest vorangehenden Sitzung der Chemischen Gesellschaft. Das Wesen des Jubilars, d. h. die geistigen Eigenschaften, welche ihn zur Erkenntniß eben der gefeierten Theorie führten, traten in diesem Vortrag, ich möchte fast sagen, plastisch hervor und viel deutlicher, als die verschiedenen Reden des folgenden Tages, diejenige des Jubilars selbst nicht ausgenommen, sie zur Schilderung brachten. Der Vortragende hat mir damals versprochen, diese durch Präzision der logischen Entwicklung und durch zwingende Gewalt der experimentellen Thatsachen musterhafte Arbeit in den Annalen zum Abdruck zu bringen. Da nun bei dieser Arbeit von Ueberhasten wohl nicht mehr die Rede sein kann, vielmehr das nonum prematur in annum bereits erfolgt sein dürfte, so erlaube ich mir ganz ergebenst daran zu erinnern, daß sich die Arbeit gedruckt außerordentlich vortheilhaft präsentiren, und nicht nur dem Leser, sondern auch dem Verfasser selbst große Freude machen, also zur allseitigen Befriedigung gereichen würde. Darf ich fragen, wie steht's damit?

Am 13. August 1890 antwortet ihm Kekulé:

Lieber Volhard!

Beiliegend eine kleine Abhandlung meines Assistenten Dr. E m e r y , deren Aufnahme in die Annalen wohl keine Weiterungen veranlaßt.

An meine Pyridin-abhandlung bin ich leider noch nicht gekommen. Wir haben in dieser Richtung keinen einzigen Versuch mehr angestellt, sondern über Ortho-amide gearbeitet, aber zum Schreiben fehlte Zeit und Kraft. Die ersten Wochen des Semesters gingen in geradezu thörichter Weise durch eine Nachfeier des Berliners Zaubers verloren. Die geehrten und gelehrten Herrn in Krähwinkel-Berlin hatten nämlich bei der Rathausfeier keine Stenographen und nöthigten mich dann, trotz allen Sträubens, meine damals nahezu improvisierte Rede, von der absolut nichts Schriftliches vorlag, nachträglich zu Papier zu bringen. Eine Hundearbeit, die keine andere Genugthuung gewährte als die, daß sie mich von neuem davon überzeugte, daß ich ein guter Wiederkäufer bin.

Nachdem so viel Zeit und Kraft verloren war, kam ein Influenzarückfall, der

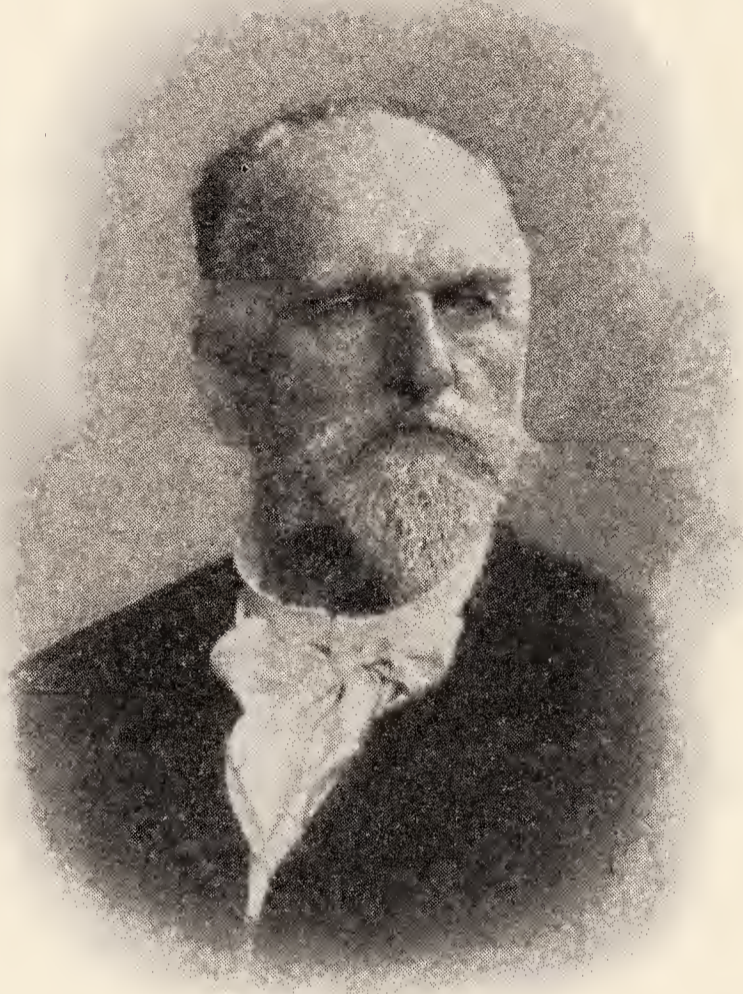


Abb. 108. Jacob Volhard, 1890.
A. K.-Z.

mich drei Wochen ans Zimmer fesselte und zum Aussetzen von 8 Vorlesungen nöthigte. Dadurch war ich dann gezwungen, auf Gießen Verzicht zu leisten, so leid es mir that. Zwischendurch hatten meine drei Kinder die Masern. Kurz, es war ein schöner Sommer, so schön wie das Wetter.

Jetzt aber sind wir am Einpacken und hoffen Samstag oder Sonntag abreisen zu können. Diesmal mit Kind und allen Kegeln bis zum jüngsten herab. Mit solchem Gepäck können nicht allzuviel Stationen gemacht werden, und wir haben also die Absicht uns auf Rigi-Kaltbad zu setzen, so lange es das Wetter erlaubt. Ein langweiliger Seeplatz und ein teures Pflaster, aber gute Luft und bei schönem Wetter schöne Aussicht.

Was treibst Du während der Ferien. Geht Ihr wieder nach Engelberg? Hoffentlich verwischt die Bergluft meine Semester-

müdigkeit, so daß ich noch während der Ferien das „Pyridin“ abthun kann.

Mit herzlichem Gruß in alter Freundschaft

Dein Aug. Kekulé.

In diesem Brief tritt uns eine Begabung Kekulé's entgegen, die er als die des „Wiederkäuers“ bezeichnet. Sicher hatte sich Kekulé, seit er wußte, daß das 25jährige Jubiläum der Benzoltheorie gefeiert werden würde, in Gedanken damit beschäftigt, was er dort wohl reden könnte. Bei dem Nachdenken auf Spaziergängen und an manchen Abenden im stillen Arbeitszimmer nahm allmählich seine Rede eine bestimmte Form an, in die sich einzelne Einfälle eingliederten. Dazu war Kekulé in hohem Grad die Fähigkeit verliehen, seine Gedanken zu konzentrieren, um deren sprachlichen Ausdruck er nicht zu ringen brauchte, da er ihm bei seiner seltenen Rednergabe von selbst zufiel. Diese Anlagen zeigten sich bei ihm, wie ich erzählt habe, bereits auf dem Gymnasium, als er einen Aufsatz zwar fertig ausgedacht, aber nicht niedergeschrieben hatte. Zum Vorlesen aufgefordert, nahm er das leere Heft in die Hand

und las scheinbar den nur in seinem Kopf vorhandenen Aufsatz fließend ab. So gelang es Kekulé, bei seinem ausgezeichneten Gedächtnis noch nach längerer Zeit eine so umfangreiche Gedankenkette, wie seine am Benzolfest gehaltene Rede nicht nur sinn-, sondern nahezu wortgetreu aufzuschreiben. Dadurch ist freilich der Festbericht erst andert-halb Monate post festum im Heft der Berliner Berichte vom 28. April erschienen, da G u s t a v S c h u l t z so lange auf Kekulés Rede warten mußte.

Ferner sahen wir, daß Kekulé Ende Sommersemester einen drei Wochen dauernden Influenzaanfall auszuhalten hatte, und daß seine drei Kinder an den Masern erkrankt waren. Unter diesen Umständen war es ihm versagt, an der glänzenden Feier der Enthüllung der von S c h a p e r geschaffenen Statue L i e b i g s in Gießen teilzunehmen, die am 28. Juli stattfand.

Die Aufgabe, die Abhandlung über die Konstitution des Pyridins für die Annalen zu verfassen, war für Kekulé wesentlich schwieriger, als seine Festrede nachträglich niederzuschreiben. Denn er mußte in den Annalen nicht nur den theoretischen Teil darlegen, was ihm nicht schwer geworden wäre, sondern den experimentellen Teil den Laboratoriumsbüchern seiner Assistenten unter Benutzung seiner eigenen Notizen entnehmen; er kam mit der Sache nicht mehr zurecht.

Ueber ein Jahr später, in einem Brief vom 11. August 1891, redet Volhard von neuem auf Kekulé ein und bittet um die Pyridinabhandlung. Den Anlaß gab die im September in Halle, wo Volhard den Lehrstuhl für Chemie inne hatte, stattfindende Naturforscherversammlung:

Lieber Kekulé!

Daß Du Dich entschließen solltest eine Naturforscher-Versammlung zu besuchen, dazu geben die Vorjahre wenig Hoffnung; eine Anfrage wird gleichwohl gestattet sein. Es wäre eigentlich Deine verdammte Pflicht und Schuldigkeit, von Zeit zu Zeit bei solchen Versammlungen zu erscheinen und den Fachgenossen einen wissenschaftlichen Vortrag zu halten. Ich denke noch mit wahrer Freude an Deinen Vortrag über die Constitution des Pyridins, welcher unbedingt das Schönste an der ganzen Benzolfeier war. Sicher hat mancher der Zuhörer sich daran ein Muster genommen und, zu seiner Lehrthätigkeit zurückgekehrt, sich bemüht, dem Muster nachzukommen in Klarheit der Disposition, Einfachheit der Darlegung, Ruhe und Verständlichkeit des Vortrages; ich zweifle nicht, daß Du damit einen ganz bedeutenden Einfluß ausgeübt hast. Durch die gedruckte Veröffentlichung kann in dieser Hinsicht der mündliche Vortrag in keiner Weise er-

setzt werden — womit übrigens durchaus nicht entschuldigt werden soll, daß das Manuscript noch immer nicht in meinen Händen ist. — Denn das Lesen der schönsten Abhandlung kann nie dieses Wohlgefallen der Darlegung hervorrufen, welches eben zur Nacheiferung anspornt.

Der Rest des Briefes handelt von anderen Dingen und schließt mit der Mahnung:

Wie steht es denn mit dem Schreiben der Pyridinuntersuchung? Kannst Du Dich nicht dazu bringen, das mal fertig zu machen?

Mit freundlichem Gruß

Dein treu ergebener

J. Volhard.

Wieder nach einem Jahr endet ein längerer Brief Volhards an Kekulé vom 6. Dez. 1892 mit den Worten:

Was macht denn die Pyridinarbeit? Willst Du deren Veröffentlichung denen überlassen, die dereinst, hoffentlich in ferner Zeit, Deinen Nachlaß werden zu ordnen haben? Ich werde nicht mehr drängeln, um mich nicht unangenehm zu machen.

Was Volhard voraussah, ist eingetroffen. Es blieb mir vorbehalten, die Pyridinarbeit zu verfassen, und ich habe sie den gesammelten Abhandlungen von Kekulé's Experimentaluntersuchungen als letzte angereiht (Band II, 768). Tatsächlich bestand die schriftliche Vorbereitung Kekulé's für seine Rede in einigen Sätzen, mit Bleistift auf ein unscheinbares Oktavblättchen geschrieben, datiert vom 19. 1. 1890, mit denen er seine im Nachfolgenden von mir, so gut es gehen wollte, rekonstruierte Rede einleitete:

Ueber die Constitution des Pyridins.

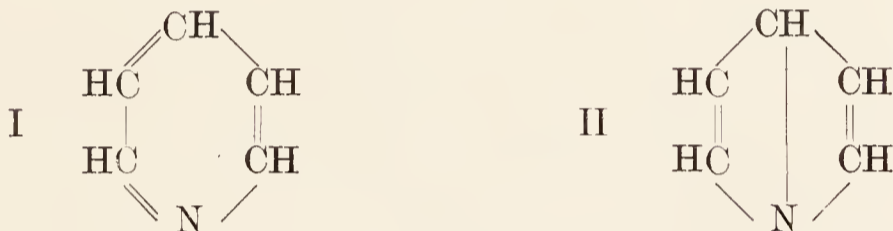
„Es wird Niemand von dem Erfinder des ersten Ringes erwarten, daß er gegen Ringe voreingenommen sei. Aber man wird sich auch darüber nicht täuschen können, daß mit der Annahme von *Ringen* in neuerer Zeit etwas Mißbrauch getrieben worden ist. In vielen Fällen macht es die Annahme von Ringen allerdings möglich, eine größere Anzahl von Substanzen auf denselben Ring, also leicht auf dieselbe Muttersubstanz zurückzuführen. Sehr häufig werden dabei Beziehungen des Ringes zu anderen verwandten Körpern enthüllt.

„Es gibt eben offenbar zwei Arten von Ringen. Das Pyridin — und ähnliche Körper — ist also nicht eigentlich ein Ring, sondern eine durch ein *Schloß* ringförmig geschlossene *Kette*. Es erscheint als Ring,

wenn man das Schloß als Glied der Kette behandelt; aber ein solcher Ring wird stets, und zwar gerade am *Schloß*, leichter zu öffnen sein, als wahre Ringe, die aus gleichartigen Gliedern bestehen. Es dürfte daher geeignet sein, den Pyridinring auch einmal als eine durch ein *Schloß* verschlossene Kette darzustellen.“

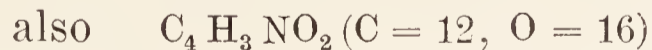
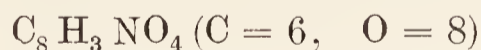
(Soweit Kekulé's Notizblatt).

Für das Pyridin kommen bekanntlich zwei Strukturformeln in Betracht, entweder die Körner-Dewar'sche, von der Kekulé'schen Benzolformel abgeleitete Formel I, die ein mit *zwei* Kohlenstoffatomen verbundenes Stickstoffatom enthält, oder die von Riedel zuerst aufgestellte, vom Acridin abgeleitete Formel II mit einem *drei* Kohlenstoffatome gebundenen Stickstoffatom, die sogenannte *Diagonalformel* des Pyridins:



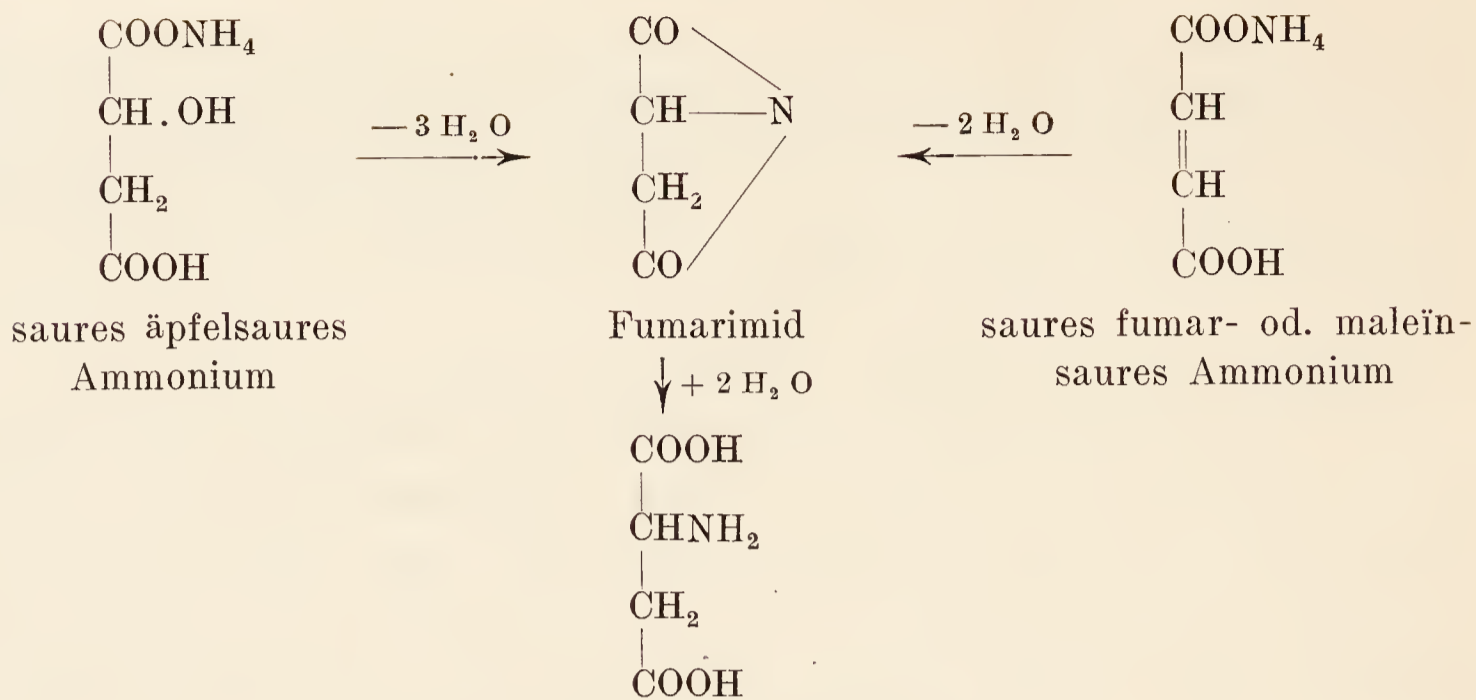
Beide Formeln lassen einen Zusammenhang des Pyridins mit verwandten Körpern nicht hervortreten.

Sieht man sich nach Verbindungen um, in denen ein Stickstoffatom ringförmig mit drei Kohlenstoffatomen verknüpft sein könnte, so war ich geneigt, das sogenannte Fumarimid als ein derartiges Gebilde aufzufassen. *Desaignes* hat 1850 das Fumarimid durch Erhitzen der sauren Ammoniumsalze der Aepfelsäure, der Fumarsäure und der Maleinsäure erhalten und gezeigt, daß es beim Erhitzen mit Salzsäure in Asparaginsäure übergeht. *Julius Wolff* wiederholte damals auf Veranlassung von *Liebig* im Gießener Laboratorium diese Versuche, bestätigte sie und stellte durch eine neue Analyse die Formel

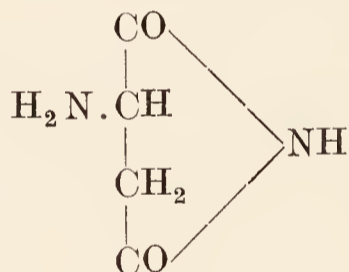


fest. *Pasteur* wies nach, daß die aus dem sog. Fumarimid gewonnene Asparaginsäure optisch inaktiv ist.

Die Beziehungen des Fumarimids, wenn man ihm die einfache Formel $\text{C}_4\text{H}_3\text{NO}_2$ zuschreibt, zu den sauren Ammoniumsalzen der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleinsäure einer- und zu der inaktiven Asparaginsäure andererseits, stellen folgende Formeln dar:

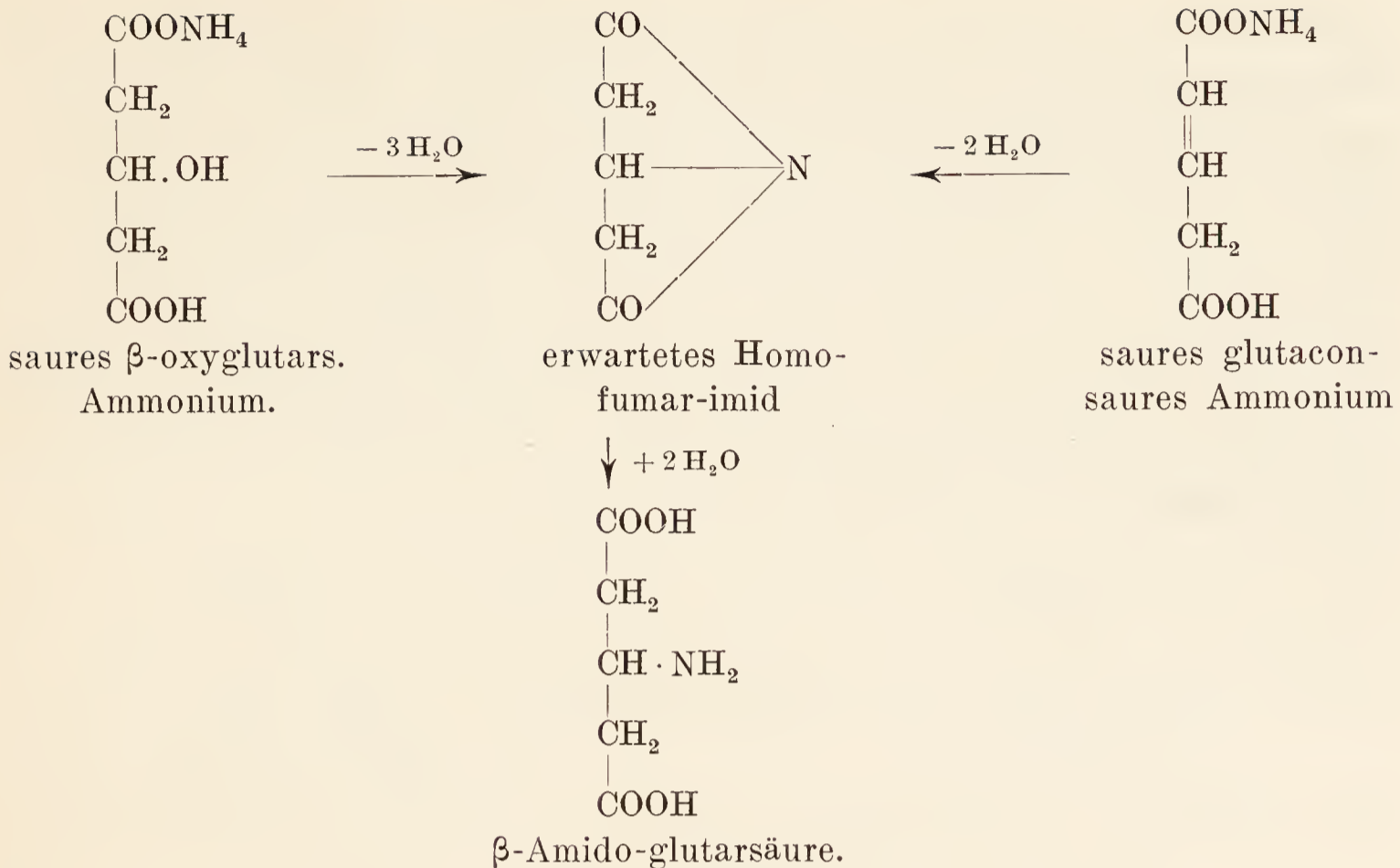


Wie man leicht sieht, macht die dem Fumarimid von mir zugeschriebene Strukturformel sowohl seine Bildung aus den sauren Ammoniumsalzen der Aepfelsäure, Fumarsäure und Maleinsäure als auch seine Umwandlung in Asparaginsäure verständlich. Ich füge hinzu, daß K ö r n e r und M e n o z z i 1887 an Fumarsäure-diäthylester Ammoniak angelagert und neben Asparaginsäure-diäthylester auch Asparaginimid



erhalten hatten. Dieselben Verbindungen gewannen sie aus Monobrombernsteinsäure-äthylester durch Behandlung mit alkoholischem Ammoniak.

Auf Grund dieser Ueberlegung unternahm ich es, eine dem sog. Fumarimid homologe Verbindung darzustellen. Dazu schienen mir die sauren Ammoniumsalze der bis dahin noch nicht bekannten β -Oxyglutarsäure und der 1884 von C o n r a d und G u t h z e i t entdeckten Glutaconsäure geeignet. Erhielt ich das homologe Fumarimid durch Erhitzen dieser beiden Salze, so mußte es sich wohl, mit Salzsäure erhitzt, in β -Amidoglutarsäure umwandeln lassen, genetische Beziehungen, die nachfolgendes Formelschema veranschaulicht:



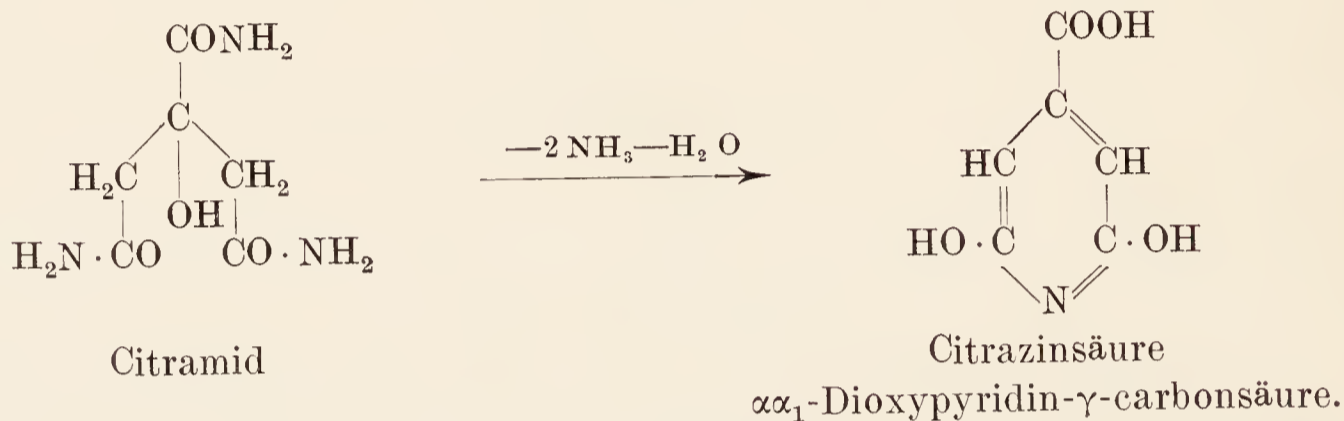
Die β -Oxyglutarsäure stellte ich dar durch Reduktion der 1884 von Hans von Pechmann aus Citronensäure mit konz. Schwefelsäure bereiteten Acetondicarbonsäure oder, wie ich sie zu nennen vorschlage, *β -Oxoglutarsäure*, den doppelt an ein Kohlenstoffatom gebundenen Sauerstoff mit „*Oxo*“ kennzeichnend. Conrad und Guthzeit bereiteten die Glutaconsäure aus dem von ihnen synthetisch gewonnenen Dicarboxyglutaconsäureester durch Verseifen und Abspaltung von zwei Kohlendioxyd. Man kann jedoch, wie ich fand, die Glutaconsäure auch aus der β -Oxyglutarsäure durch Erhitzen mit Schwefelsäure bereiten und ihr Anhydrid durch vorsichtige Destillation der β -Oxyglutarsäure.

Meine Versuche, durch Erhitzen der Monammoniumsalze der β -Oxyglutarsäure und der Glutaconsäure ein dem Fumarimid ähnliches Homofumarimid zu gewinnen, hatten nicht den gewünschten Erfolg.

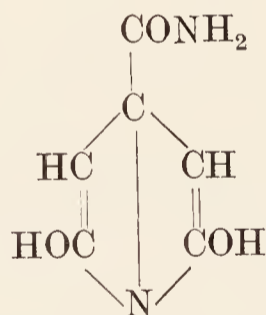
Ich stellte daher nach dem von Anschütz und Amé Pictet zur Gewinnung der Weinsäureester ausgearbeiteten Verfahren den β -Oxyglutarsäureäthylester und aus diesem mit Ammoniak das β -Oxyglutarsäure-amid, $\text{HO} \cdot \text{CH} [\text{CH}_2 \text{CO NH}_2]_2$, dar. Allein auch dieses Amid gab weder beim Erhitzen für sich, noch in trockenem Chlorwasserstoffgas ein dem Fumarimid ähnliches Produkt.

Ich mußte also nach einem anderen Weg suchen. Nun hatten 1884 Behrmann und Hofmann durch Behandlung von Citramid mit

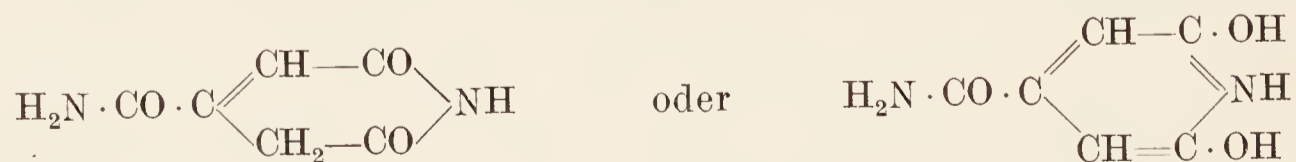
Schwefelsäure eine Säure erhalten, die sie Citrazinsäure nannten; sie war isomer mit der von Henry How entdeckten und von Ost genau untersuchten Komenaminsäure. Beide Säuren geben mit Phosphorpentachlorid zwei Dichlorpyridin-monocarbonsäuren. Mit Jodwasserstoff reduziert, geht die Dichlorpyridincarbonsäure aus Komenaminsäure in Picolinsäure oder α -Pyridincarbonsäure, die Dichlorpyridincarbonsäure aus Citrazinsäure in Isonikotinsäure oder γ -Pyridincarbonsäure über. Behrmann und Hofmann sahen in der Citrazinsäure die $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin- γ -carbonsäure, aus Citramid unter Abspaltung von Ammoniak und Wasser entstanden



Ein Blick auf die Formel des Citramids zeigt, daß man für die Citrazinsäure ebenso gut eine Formel mit Diagonalbindung des Stickstoffs ableiten kann, was 1887 Ruhemann empfahl, der damals aus Aconitsäure-ester mit Ammoniak das Citrazinamid dargestellt und ihm die Strukturformel



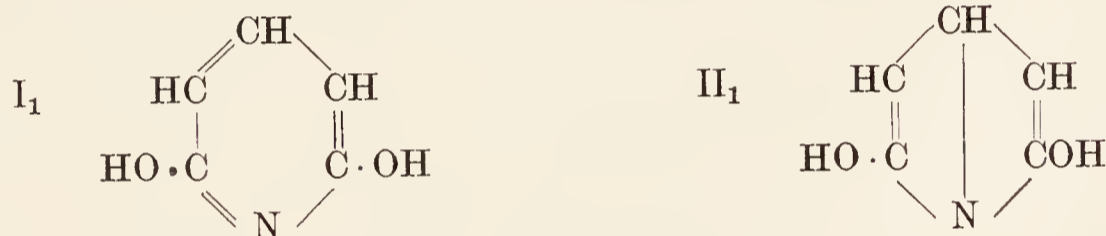
beigelegt hatte. Dem widersprach 1889 Lovén, da sich die Bildungsweise des Citrazinamids aus Aconitsäure-ester und Ammoniak ungezwungener unter Annahme einer der beiden folgenden Formeln verstehen ließ:



Ich ließ daher auf das Amid der β -Oxyglutarsäure Schwefelsäure einwirken und bekam in der Tat eine Verbindung, die nach der Analyse zu

β -Oxyglutarsäure-amid in derselben Beziehung zu stehen schien, wie die Citrazinsäure zum Citranid, und die ich zunächst als $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin auffaßte. Denn diese neue Verbindung gab über Zinkstaub destilliert Pyridin und mit einem Ueberschuß vom Phosphorpentachlorid behandelt Pentachlorpyridin. Mit Schwefelsäure bildet das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin ein Salz, $[\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2]_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, aus dem durch Umsetzung mit Bariumchlorid ein Chlorhydrat, $\text{C}_5\text{H}_5\text{NO}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, entsteht. Beide Salze dissoziieren leicht beim Erhitzen mit Wasser. Die wäßrige Lösung der Base färbt sich beim Eindampfen an der Luft tief violettblau. Dieses Verhalten erinnert an eine ähnliche, von Behrmann und Hofmann an der Citrazinsäure beobachtete Erscheinung, deren Lösungen sich an der Luft schnell bläulich mit einem Stich ins Grünliche färben; die Autoren sagen: „Besonders auffallend ist die Erscheinung bei der ammoniakalischen Lösung, welche nach einiger Zeit die tiefblaue Farbe des Kupferoxydammoniaks annimmt.“

Einerlei, ob man dem sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin nach Körner-Dewar die Formel I₁ oder nach Riedel die Formel II₁ gibt:



so verschleiern beide Formeln gewissermaßen die genetische Beziehung zu dem β -Oxyglutaramid, die sofort hervortritt, wenn man die Hydroxyformeln I₁ und II₁ in die Oxo-formeln I₂ und II₂ umformt:



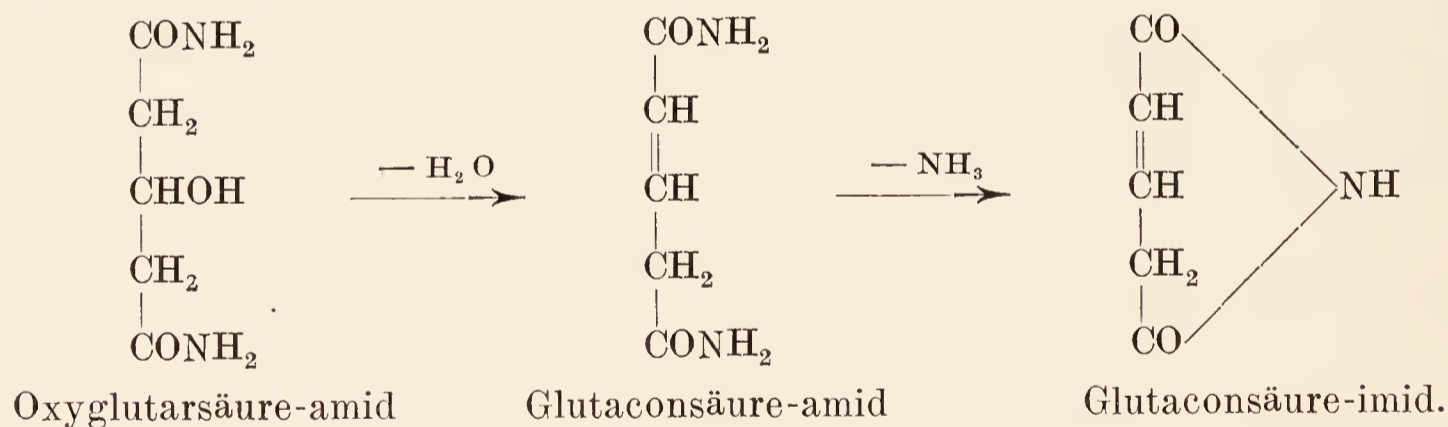
Nach Formel I₂ ist das sogenannte $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin nichts anderes als das Glutaconsäure-imid, nach der Formel II₂ das erwartete Homofumarimid, das bicyklische Imid der β -Amidoglutarsäure.

Daraus ergeben sich zwangsläufig eine Reihe von Versuchen, die es ermöglichen mußten, unter den vier Formeln I₁, II₁, I₂ und II₂ für das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin die richtige zu ermitteln. Nur die Formel I₂ enthält eine Imidogruppe. Gelang es im sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxy-pyridin eine Imidogruppe nachzuweisen, so waren damit die Formeln I₁, II₁ und II₂ erledigt; es kam ihm die Formel I₂ zu, d. h. es war Glutacon-imid. Miß-

lang dieser Nachweis, so konnte die Aufspaltung durch Erhitzen mit Salzsäure, im Falle dem sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin eine der Formeln II₁ oder II₂ zukam, zur β -Amido-glutarsäure führen; zwischen II₁ und II₂ war dann noch zu entscheiden. Entstand dagegen bei der Aufspaltung Glutaconsäure, so gewann für das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin die Formel I₁ an Wahrscheinlichkeit.

Um das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin auf das Vorhandensein einer Imidogruppe zu prüfen, behandelte ich es mit salpetriger Säure und erhielt ein Nitrosoderivat $C_5H_4O_2 \cdot N \cdot NO$. Auf die alkoholische Lösung des sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridins ließ ich die für den Eintritt von einem Atom berechnete Menge Natrium einwirken, wodurch sich die Natriumverbindung, $C_5H_4O_2N \cdot Na$, abschied, die mit Jodmethyl ein Methylderivat, $C_5H_4O_2N \cdot CH_3$ lieferte. Daß in diesem Methylabkömmling das Methyl, also auch in der Natriumverbindung das Natrium, mit Stickstoff verbunden ist, bewies die Abspaltung des Methylabkömmlings von Methylamin durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure. Erhitzen des sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridins mit Salzsäure auf 140° gab neben Salmiak Glutaconsäure.

Alle diese Reaktionen sprechen dafür, daß das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin kein *Pyridinderivat*, sondern nichts anderes als *Glutaconimid* ist, entstanden aus β -Oxyglutarsäure-amid durch Schwefelsäure unter Abspaltung von Wasser und Ammoniak nach dem Schema:



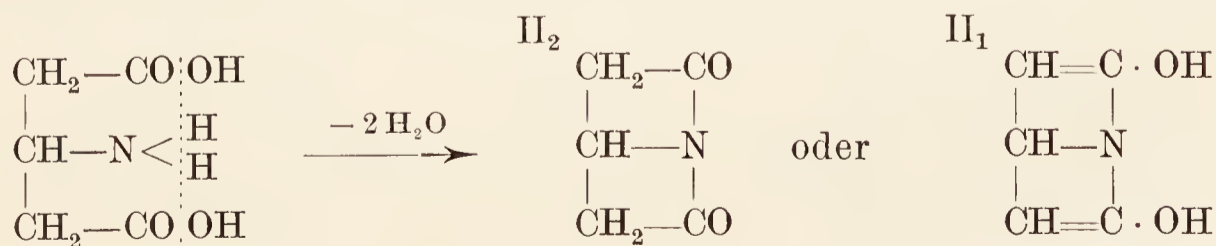
Die Entscheidung ist also zugunsten der Formel I₂ gefallen, die Formeln I₁, II₁, II₂ kommen für das sog. $\alpha\alpha_1$ -Dioxyppyridin nicht mehr in Betracht.

Wenn Glutaconsäure-amid das Zwischenprodukt bei der Umwandlung von β -Oxyglutarsäureamid in Glutaconsäure-imid oder Glutaconimid ist, wie es das obige Schema annimmt, so mußte sich das Imid auch unmittelbar aus dem Amid der Glutaconsäure darstellen lassen.

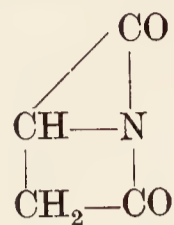
Ich bereitete daher zunächst aus dem glutaconsauren Silber mit Jodmethyl den Glutaconsäure-methyl und mit Jodäthyl den Glutacon-

säure-äthylester. Denn durch Einwirkung von Chlorwasserstoffgas auf die alkoholischen Lösungen der Glutaconsäure lassen sich die Ester nicht gewinnen, da sich der Chlorwasserstoff an die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome der Glutaconsäure anlagert, so daß β -Chlorglutarsäure-ester entstehen. Für die Darstellung der Amidverbindungen standen mir das bei der Destillation der β -Oxyglutarsäure entstehende Anhydrid der Glutaconsäure und ihre Ester zur Verfügung. Durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf das in Aether und Chloroform gelöste Anhydrid gewann ich die Glutaconaminsäure. Konzentriertes Ammoniakwasser wandelte die Glutaconsäure-ester in das Amid um. Sowohl Glutacon-aminsäure als Glutacon-amid gehen in der Tat unter der Einwirkung von Schwefelsäure in das Glutacon-imid über. Obgleich das Glutacon-imid noch kein Pyridinabkömmling ist, so läßt es sich doch beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid in ein Tetra- und Pentachlorpyridin umwandeln, was leicht einzusehen ist. Zunächst werden wohl die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome durch je zwei Chloratome ersetzt, worauf unter Abspaltung von zwei Molekülen Chlorwasserstoff $\alpha\alpha_1$ -Dichlorpyridin entsteht. Allein ich konnte das $\alpha\alpha_1$ -Dichlorpyridin unter den Reaktionsprodukten nicht auffinden, da es offenbar sehr leicht nach weiterer Anlagerung von Chlor und darauf folgender Abspaltung von Chlorwasserstoff in ein Tetra- und das Pentachlorpyridin übergeht. Auch die Bildung von Pyridin bei der Destillation von Glutaconimid über Zinkstaub ist nicht auffallend, wenn man bedenkt, daß in dem Imid sich die fünf Kohlenstoffatome und das Stickstoffatom, bereits wie im Pyridin, in ringförmiger Bindung befinden.

Wenn es mir somit auch nicht gelungen war, weder von der β -Oxyglutarsäure noch von der Glutaconsäure ausgehend eine sich unmittelbar von dem Pyridin ableitende Verbindung darzustellen, so schien es mir im Hinblick auf das sogenannte Fumar-imid und seine Umwandlung in Asparaginsäure möglich, der homologen β -Amidoglutarsäure in der Art zwei Moleküle Wasser zu entziehen, daß der mit dem β -Kohlenstoff verbundene Stickstoff auch mit den beiden Carbonylen in Bindung trat, gemäß dem Schema:



Man erhält so die weiter oben als II₂ bezeichnete Formel und aus ihr durch Verschiebung von zwei Wasserstoffatomen die Hydroxylformel II₁. Die Formel II₂ entspricht der hypothetischen einfachen Formel für das sogenannte Fumarimid:

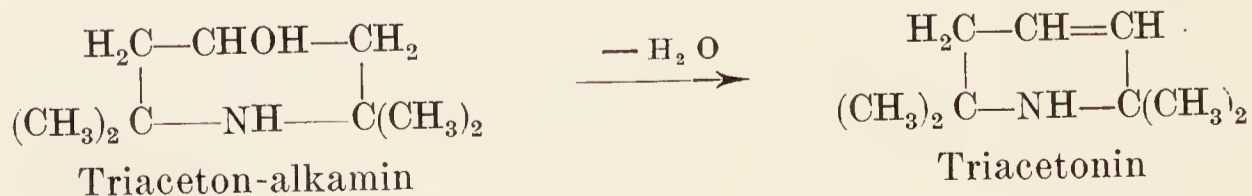


Wie K ö r n e r und M e n o z z i die Asparaginsäure einerseits aus dem Fumarsäure- und Maleinsäure-äthylester durch Anlagerung von Ammoniak, andererseits aus Monobrom-bernsteinsäure durch Umsetzung mit Ammoniak dargestellt hatten, so erhielt ich die β -Amidoglutarsäure sowohl aus Glutaconsäure als aus β -Bromglutarsäure, dem Produkt der Anlagerung von Bromwasserstoff an Glutaconsäure, mit Ammoniak. Die β -Amido-glutarsäure schmilzt erst bei 247—248° unter Schwärzung und Zersetzung, wodurch sie sich von der bei 198° schmelzenden α -Amidoglutarsäure oder Glutaminsäure unterscheidet. Durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine alkoholische Lösung von β -Amido-glutarsäure entsteht das Chlorhydrat der β -Amido-glutar-äthylestersäure, das man durch Behandlung mit Silberoxyd in die β -Amido-glutar-äthylestersäure selbst umwandelt.

Weder die freie β -Amido-glutarsäure noch die β -Amido-glutar-äthylestersäure ließen sich weder durch Erhitzen für sich, noch durch konzentrierte Schwefelsäure, noch durch Phosphorpentachlorid zu einem ringförmigen, den Formeln II₂ oder II₁ entsprechenden Derivat kondensieren.

Ich schließe daraus, daß keine Neigung des Amidyls der β -Amidoglutarsäure und der β -Amido-glutar-äthylestersäure besteht, sich der Diagonalformel R i e d e l s entsprechend mit den Carboxylen der freien Säure, sowie dem Carboxyäthyl und Carboxyl der Estersäure unter Ringbildung umzusetzen.

In diesem Zusammenhang will ich noch darauf hinweisen, daß 1884 E m i l F i s c h e r im Verlauf seiner Untersuchung des von ihm aus Triaceton-alkamin durch Abspaltung von Wasser dargestellten Triacetonins



ausdrücklich hervorhob: In diesem Falle seien die Bedingung für das Zustandekommen einer Stickstoff-Kohlenstoffbindung im Sinne der Diagonalformel des Pyridins von R i e d e l offenbar besonders günstig. Trotzdem bleibe die Imidogruppe intakt. Folglich könne hier von einer besonderen Neigung des Stickstoffs, mit dem in der Parastellung befindlichen Kohlenstoffatom in Bindung zu treten, gewiß nicht die Rede sein.

Dies steht völlig im Einklang mit meinen Beobachtungen bei der Bildung des Glutacon-imides und dem Verhalten der β -Amidoglutarsäure.

Man wird daher dermalen der K ö r n e r - D e w a r 'schen Konstitutionsformel für das Pyridin den Vorzug geben müssen vor der Diagonalformel, die R i e d e l vorgeschlagen hat.

Was sich dieser Rede nachrühmen läßt, haben uns bereits die beiden Briefe V o l h a r d s an Kekulé gezeigt. Der geistreiche Anfang, in dem Kekulé den wahren Ringen die mit einem Schloß versehenen Ketten gegenüberstellt, ist blendend. Wenn er aber dann weiter sagt, daß solche mit einem Schloß versehene Ringe stets leichter zu öffnen seien als wahre Ringe, so ist das, in der Allgemeinheit ausgesprochen, nicht richtig. In seiner Rede auf Kekulé hat B a e y e r auf die von ihm aufgestellte Spannungstheorie hingewiesen, die erklärt, warum Fünfer- und Sechseringe beständiger sind als Vierer- und Dreieringe. Auch hat L o s c h m i d t in seiner vergessenen Schrift über graphische Formeln einige Jahre vor Kekulé den Trimethylenring durch eine graphische Formel veranschaulicht.

In den Jahren 1891/92 spielt ein Patentstreit zwischen den Elberfelder Farbenfabriken und Oehler, in dem A. W. v. H o f m a n n , Kekulé und C a r o zu Schiedsrichtern ernannt waren. Die Hauptarbeit leistete C a r o . Sein Gutachten übergab er H o f m a n n , der es, begleitet von einem Brief an Kekulé vom 28. 3. 92 weitergab mit dem Bemerkten: „So ein Gutachten konnte nur C a r o abgeben.“ Mit seinem eigenen Gutachten wollte H o f m a n n warten, bis er sich erholt habe; allein von der Erholungsreise scheinbar ganz erfrischt zurückgekehrt, starb er unerwartet am 5. Mai, auch von Kekulé aufrichtig betrauert.

K e k u l é s 25jähriges Bonner Professoren-Jubiläum.

Durch das Benzolfest waren wir darauf aufmerksam geworden, daß am 1. Juni 1892 Kekulé 25 Jahre als ordentlicher Professor der Chemie und Direktor des chemischen Instituts in Bonn, dem sein Namen in den Kreisen der Chemiker Weltruf erworben hatte, tätig war. Wir beschloßen, diesen Tag festlich zu begehen und im Institut unseren Chef zu feiern. Der 1. Juni fand den großen Hörsaal des Instituts sinnig und reich mit Blumen und Blattpflanzen geschmückt. Die Haupttafel trug in Blumengewinden dargestellt den Benzolring, in dessen Mitte das Monogramm A. K. in Rosen prangte. Die beiden Tage, der 1. Juni 1867 und der 1. Juni 1892 waren an den Seitentafeln in gleicher Weise veranschaulicht. Palmen und Lorbeerbäume umkleideten die Wände und Türen hinter und neben dem Experimentiertisch.

Kurz vor der gewohnten Stunde der Vormittagsvorlesung holte eine Abordnung der älteren Praktikanten Kekulé in seiner Wohnung ab und geleitete ihn durch den Eingang der Studierenden in das überfüllte Auditorium. Als Kekulé den Saal betrat, erhoben sich alle Anwesenden, bis Kekulé sich auf dem reich geschmückten Sessel hinter dem Experimentiertisch niedergelassen hatte. Dann nahm der Sprecher der Schüler, cand. chem. Alfred Helle, das Wort zu einer Ansprache, die mit den Worten schloß:

„Uns, die in Verkehr mit Ihnen treten dürfen, drängt es besonders, Ihnen unseren Dank zu sagen für die vielfachen Anregungen, die wir durch Ihr Wirken als Lehrer empfangen haben und noch empfangen werden. Wir preisen uns glücklich, daß es uns vergönnt ist, zu Füßen des größten jetzt bekannten Chemikers zu sitzen, ja, wir werden es mit Stolz noch unseren Enkeln erzählen, daß der große Philosoph in der Chemie selbst uns in das System seiner Wissenschaft, das ist sein selbst geschaffenes System, eingeführt hat. Bewundernd schauen wir auf zu dem Manne, der in die früher unbegreiflichen zahllosen Vorgänge in der Chemie Klarheit und systematische Ordnung brachte, der uns über die leisen Neigungen der Atome zueinander, über ihr ringförmiges Reigenspiel miteinander belehrte, ja, die unseren Augen ewig unsichtbaren Lagerungen der Atome in Modellen unserem Geist anschaulich und faßlich machte.“

Tief bewegt erhob sich dann Kekulé und dankte für die sein Verdienst weit übersteigenden Worte. Da man von ihm offenbar einen Vortrag erwartete über ein anderes Thema als über den Wasserstoff, über

den er sonst heute zu sprechen gehabt hätte, so wähle er eines aus der Geschichte der Chemie. In weit ausholenden Betrachtungen legte er, von seiner Schulzeit anfangend, seinen Entwicklungsgang dar, der ihn über Gießen, Paris, Schloß Reichenau, London, Heidelberg und Gent nach Bonn geführt habe. Er habe den Ruf nach Bonn mit Freuden angenommen, obgleich ihm der Abschied von dem ihm lieb gewordenen Gent nicht leicht wurde. Aber er habe den Ruf nach Bonn doch als eine Erlösung betrachtet; da er sich danach sehnte, in deutscher Sprache zu lehren. Wenn es ihm gelungen sei, vielleicht hier in Bonn etwas zu leisten — er selbst sei niemals mit sich zufrieden gewesen —, so verdanke er das zum größten Teil zahlreichen Mitarbeitern. Alle seine Schüler hätten ihm stets die größte Aufmerksamkeit entgegengebracht. Daß sie ihm eine solche Festlichkeit wie heute veranstalteten, sei eigentlich nicht verdient, aber er begrüße es mit Freuden.

Die Zuhörer spendeten Kekulé begeisterten Beifall.

Der Wortlaut der Rede ist von einem Berichterstatter der Kölnischen Zeitung festgehalten und in der ersten Morgenausgabe vom 3. Juni 1892, Nr. 448, veröffentlicht worden; sie enthielt eine Reihe wertvoller autobiographischer Mitteilungen, die ich an verschiedenen Stellen der Lebensbeschreibung verwendet habe. Die Rede selbst habe ich in die gesammelten Werke aufgenommen (Band II, 947).

In der Wohnung des Gefeierten fanden sich unmittelbar nach der ihm in seinem Hörsaal dargebrachten Huldigung die Unterrichtsdirigenten und Assistenten des chemischen Instituts, dann die Spitzen der akademischen Behörden ein, geführt von dem damaligen Rektor, dem Botaniker Geheimrat *Strasburger*, der in seinen Beglückwünschungsworten hervorhob, daß das Bonner chemische Institut unter Kekulé's Leitung einen Weltruf erlangt und daß sein Name den Glanz der rheinischen Hochschule erhöht habe.

Am Abend brachte die gesamte Studentenschaft Kekulé einen großartigen Fackelzug dar; es war der dritte ihm zu Ehren in Bonn veranstaltete.

Kekulé wird Ritter des Ordens pour le mérite.

Ein Jahr später, am 12. Juni 1893, erhielt Kekulé die Mitteilung, daß ihn König *Wilhelm II. von Preußen* „auf Grund stattgehabter Wahl . . . zum stimmfähigen Ritter des Ordens pour le mérite für Wissenschaften und Künste“ ernannt habe. Kanzler des Ordens war damals der



Abb. 109. Eduard Pflüger (1893).

nant im 25. Feld-Artillerie-Regiment, dem Großherzoglich hessischen Artillerie-Korps. Er interessierte sich für die vage Familien-Tradition, nach der die Kekulés einem böhmischen Adelsgeschlecht entstammen. Es gelang ihm, durch seine mit unermüdlicher Ausdauer und großen Geldopfern jahrelang fortgeführten heraldisch-genealogischen Studien den überzeugenden Nachweis zu erbringen, daß in der Tat die Kekulés Nachkommen des altböhmischen Adelsgeschlechts der Kekule von Stradonitz sind, das sich bis in das letzte Drittel des 14. Jahrhunderts zurückverfolgen läßt. Ein Zweig dieser Familie ist im Verlauf des 30jährigen Krieges nach Deutschland versprengt worden. Stephan, der später eine Gelehrtenlaufbahn einschlug, den philosophischen sowie den juristischen Doktorgrad erwarb, veröffentlichte über seine Familie mehrere Aufsätze, von denen ich einen hier anführe „Das Wappen „Hric“ in Böhmen und Mähren“. Eine heraldisch-genealogische Studie¹⁾ in der das Wappen, das auch die Kekule von Stradonitz führten, behandelt wird. Als Stephan

berühmte Maler Menzel. Man kann sich denken, daß diese seltene Ordensauszeichnung für Kekulé eine stolze Freude gewesen ist.

Gleichzeitig wurde der geniale Physiologe Eduard Pflüger, unter den damaligen Bonner Kollegen nach Clausius' Tod der einzige Duzbruder Kekulés, ebenfalls durch die Verleihung des Ordens pour le mérite ausgezeichnet.

Kekulés Abstammung von dem alten böhmischen Adelsgeschlecht der Kekule von Stradonitz.

Kekulés Sohn Stephan war Offizier geworden, Leut-

¹⁾ Vierteljahrsschrift für Wappen-, Siegel- und Familienkunde, 20, 151 (1892).

das ganze Beweismaterial in Händen hatte, stellte sein Vater den Antrag um Anerkennung des Adels, um Wiederverleihung des Beinamens und Wappens besagten Geschlechts bzw. um Aufnahme in den preußischen Adel. König Wilhelm II. von Preußen entsprach dieser Bitte in einer Verfügung vom 27. März 1895 durch ein kostbares Adelsdiplom, das Stephan dem August Kekulé-Zimmer überwiesen hat. Darin heißt es nach der Genehmigung des Gesuches:

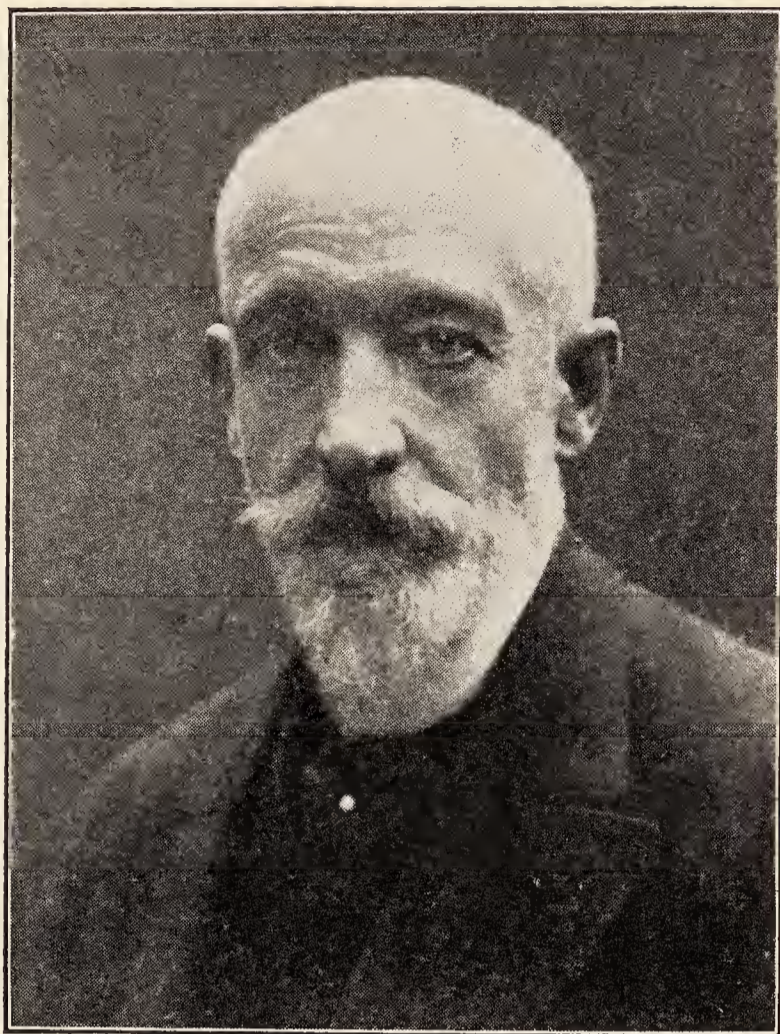


Abb. 110.
Stephan Kekule von Stradonitz (1927).

„Wir thun solches hiermit und in Kraft dieser Urkunde, erkennen dem Friedrich August Kekulé nebst seinen bereits vorhandenen und künftigen rechtmäßigen Leibeserben und Nachkommen des Mannestammes, beiderlei Geschlechts, den ausländischen Adel an, erneuern denselben als einen nunmehr Preußischen und ertheilen dem Friedrich Kekule, wie seinen sämtlichen vorgedachten Nachkommen alle Gerechtsame, Ehren und Vorzüge des erblichen Adelsstandes Unserer Monarchie und Lande, insbesondere das Recht, sich des von den Vorfahren geführten Namens:

„Kekule von Stradonitz“

zu bedienen, sich also zu nennen und zu schreiben. Gleichzeitig gewähren Wir dem genannten und seinen Nachkommen die Befugniß das überkommene, hiernach beschriebene Wappen als ein adliges zu gebrauchen. (S. S. 646.)

„Nämlich einen rothen Schild, darin drei in Form eines Schächerkreuzes zusammengefügte, an ihrem Angelpunkt von drei grünen Kleeblättchen bewinkelte silberne Roß-Flieten oder Laßeisen.

„Auf dem Schilde ruht ein rothgefütterter, mit anhangendem golde-

nen Kleinod geschmückter und einer adeligen Krone gekrönter stähler-
ner Stechhelm mit rothsilbernen Helmdecken, aus dessen Krone eine
silberne Roß-Fliete hervorgeht.

„Wie solches Wappen mit seinen natürlichen Metallen und Farben
hier abgebildet ist.“

Von dieser Abbildung rührt die nachstehende Photographie her.

Seit jener Zeit hat sich Kekulés Sohn Dr. phil. Dr. jur. Stephan
Kekule von Stradonitz, fürstlich Lippe'scher Kammerherr,



Hauptmann a. D., einen ausgezeichneten Namen als Heraldiker und
Genealoge erworben. Die kleine Lücke in dem früher von ihm geführten
Adelsbeweis gelang es ihm erst viele Jahre später auszufüllen, wie ein die
Frage abschließender Aufsatz „Kekule von Stradonitz“¹⁾ darlegte. Er
lebt in kinderlos gebliebener Ehe und ist der letzte seines Stammes.

Nicht ohne eine Art Genugtuung dabei an den Tag zu legen, zeigte

¹⁾ Der Deutsche Herold, 39, 208 (1908); Monatsblatt der Heraldischen Gesell-
schaft „Adler“. Nr. 559, 10, 241 (1927).

uns Kekulé das kostbare Adelsdiplom. Wie er innerlich zu dem neuen Namen stand, geht aus folgendem Erlebnis hervor. Als mein Freund Professor Heinrich Klinger bei einer Neuauflage des seinem damaligen Chef gewidmeten Lehrbuchs der anorganischen Chemie 1895 Kekulé in meinem Beisein fragte, ob er jetzt den Namen August Kekule von Stradonitz seinem Buche voraussetzen solle, antwortete er nach kurzem Ueberlegen: „Ich will Ihnen was sagen, Klinger, lassen Sie's beim alten Pseudonym.“ So trägt denn auch dieses Buch den Titel August Kekulé. Den Akzent auf dem Schluß-é hat wohl erst Kekulé's Vater, der Oberkriegsrat, angenommen im Anfang des neunzehnten Jahrhunderts, als das Großherzogtum Hessen dem Rheinbund angehörte. Der Name des Bruders von Kekulé's Vater, Georg Christoph Kekule, der als Hauptmann in der Schlacht bei Aspern 1809 gefallen sein soll, ist in den militärischen Schriften ohne Akzent angegeben. (Vgl. Neuere Militäarchronik des Großherzogtums Hessen von Friedrich Hild, Erster Teil von 1790 bis 1803, Seite 114, Z. 2 von oben; Geschichte des I. Großherzoglich Hessischen Infanterie-(Leibgarde-)Regiments Nr. 115, 1621 bis 1899 von Carl Christian, Freiherr Röder von Diersburg, S. 118.)

Krankheit und Tod.

Im Februar 1895 erkrankte Kekulé schwer an einem Bronchialkatarrh, der ihn zwang, seine Vorlesungen am Semesterende auszusetzen. Sein Hausarzt Sanitätsrat Kullmann veranlaßte ihn daher, in den Pfingstferien und in den Herbstferien sich einer Badekur in Ems zu unterziehen, was ihm ausgezeichnet bekam. Er fühlte sich im Wintersemester wohler als seit langem. Freilich verdarb ihm die Sorge um seinen Sohn Fritz oft genug die Stimmung, den er erst im fünfzehnten Lebensjahr ungenügend vorgebildet in die Unter-Tertia des Bonner städtischen Gymnasiums gebracht hatte. Unbegabt, ohne Interesse für irgend einen Lehrgegenstand konnte Fritz die für Ober-Tertia nötigen Kenntnisse sich trotz der väterlichen und anderer Lehrer Nachhilfe nicht aneignen. Kekulé klagte mir oft seine Not.

Im März 1896 war ich infolge von Uebearbeitung genötigt auszuspannen. Hatte ich doch die drei vergangenen Jahre mir eine rastlose, jede freie Zeit beanspruchende literarische Tätigkeit bei der Abfassung meines Lehrbuches zugemutet. Mein Kollege Prof. Unger bestand auf einer sofort anzutretenden Erholungsreise und schlug eine

Fahrt nach den oberitalienischen Seen vor. Als ich dies Kekulé mitteilte und ihm sagte, ich fühlte mich viel zu schwach zu einer Reise, wüßte auch keinen Bescheid, wie ich sie einrichten sollte, riet er mir dringend zu. Die Gegend sei wundervoll, er kenne sie wie seine Tasche. Er schrieb mir selbst sofort einen Plan auf, der über Luzern, den Rigi, nach Lugano, nach Baveno und Pallanza führte. „Dann besteigen Sie, natürlich nur bei gutem Wetter, von Baveno den Monte Motarone, und wenn Sie auf den Gipfel kommen, erhebt sich Ihnen gegenüber der Monte Rosa in so überwältigender Pracht, daß Ihnen der Atem stockt.“ So machte er mir Lust zur Reise, die ich mit meiner Frau unternahm. Rasch verloren sich in den Alpen die nervösen Stoffwechszustände, unter denen ich einige Monate gelitten hatte. Von dem herrlichen Monte Motarone zurückgekehrt, dankte ich Kekulé brieflich für seinen guten Rat. Auf der Rückreise nach Bonn begriffen, erreichte mich in Darmstadt im Vaterhaus die bestürzende Nachricht, Kekulé sei bedenklich erkrankt, er habe sich eine schwere Grippe zugezogen. Ich eilte sofort nach Bonn, fand aber Kekulé so krank, daß er mich erst nach einer Woche rufen ließ. In den letzten Tagen des April hatte sich sein Befinden so weit gebessert, daß er sich in dem von ihm so geliebten Garten seines Instituts ein Viertelstündchen ergehen konnte; ein gebrochener Mann. Am 2. Mai bekam Kekulé den ersten Anfall von Herzschwäche, der sich am 8. und 26. Mai in verstärktem Maße wiederholte. Sein Hausarzt verbot ihm die Zigarre, eine schwere Zumutung für einen so leidenschaftlichen Raucher. Seit Jahren aß Kekulé sehr wenig, auch klagte er bei mir oft über Hämorrhoiden. Wohl mit durch die Behandlung mit Digitalis und Tinctura Strophanti stellte sich ein sehr schwächender Durchfall ein, der eine Erholung immer unwahrscheinlicher machte. Der Dekan der philosophischen Fakultät L ö s c h k e, der, wie alle Kollegen, innigen Anteil an Kekulé's Leiden nahm, regte den endlichen Beginn der Hauptvorlesung Kekulé's über anorganische Experimentalchemie durch mich an. Kekulé ließ mich kommen, und ich konnte mich davon überzeugen, daß er von der Schwere seiner Krankheit noch keine rechte Vorstellung hatte. Denn er sagte mir: „Halten Sie meine Vorlesung genau in der Anordnung des Stoffes wie ich, damit ich sie sofort wieder aufnehmen kann, wenn es mir besser geht.“

Kekulé wünschte, daß als konsultierender Arzt Prof. H a n s L e o zugezogen würde, der ursprünglich Chemie studiert hatte, ein Schüler von W a l l a c h war und mit einer chemischen Experimentalarbeit in Bonn

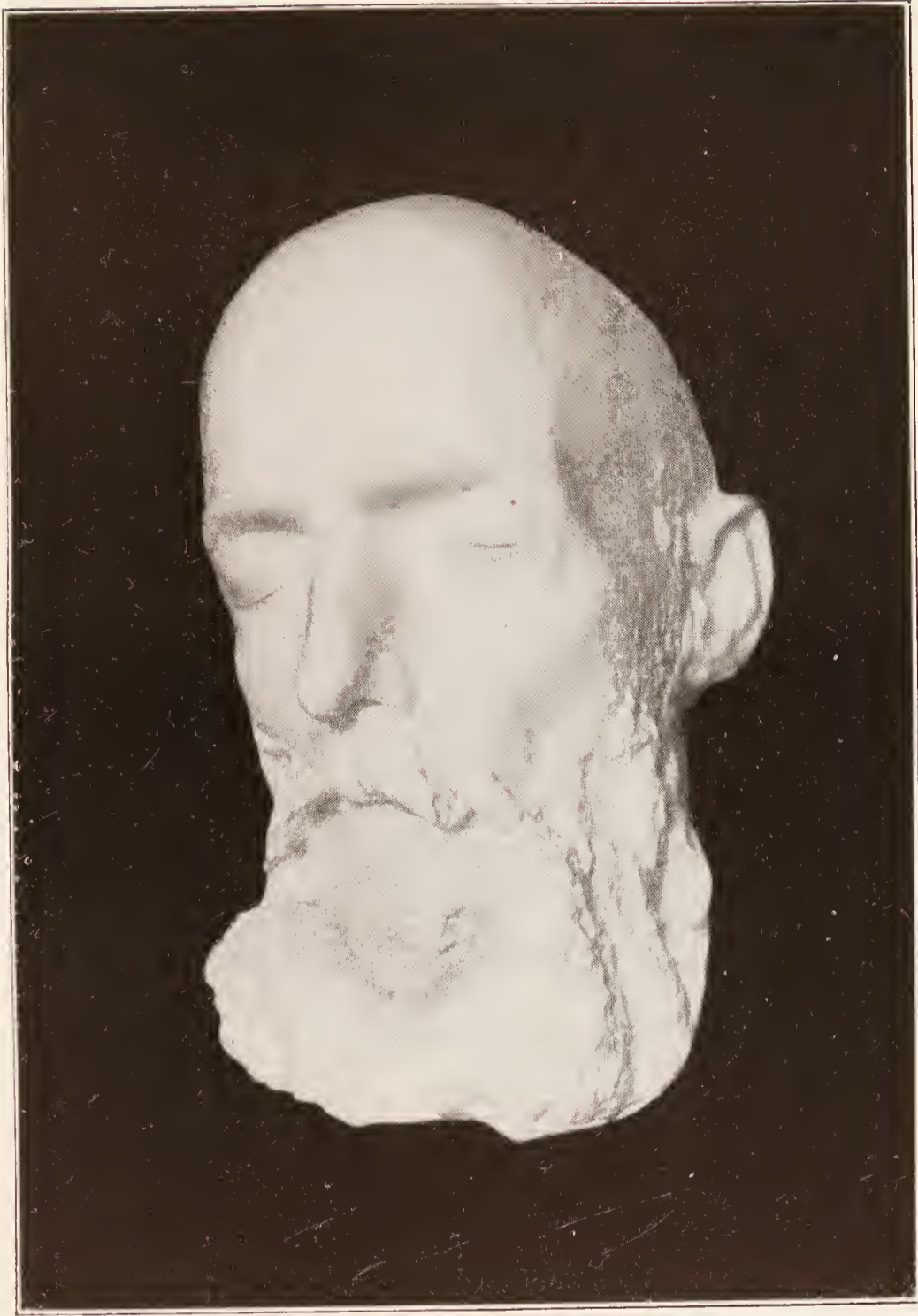


Abb. 111. Totenmaske August Kekulés.

promoviert hatte. Erst dann war Leo zum Studium der Medizin übergegangen; er war Kekulé sympathisch und er hatte der chemischen Studien Leos wegen besonderes Zutrauen zu ihm.

Im Laufe des Juni besserte sich Kekulés Puls so sehr, daß die die Herztätigkeit anregenden Arzneien weggelassen werden konnten. Dagegen war die Nahrungsaufnahme dauernd sehr ungenügend, und Leo stellte durch Untersuchung der Faeces fest, daß Kekulé Fett nicht mehr verdauen konnte, was auf eine Erkrankung der Pankreasdrüse schließen ließ.

Am vierten Juli trat gegen Abend überraschend ein besorgniserregender Kräfteverfall ein, der die nächsten Tage anhielt. Am Sonntag, dem 12. Juli hörte ich vormittags, auf dem Gang vor Kekulés Schlafzimmer stehend, wie er laut vor sich hin sprechend die Formeln der einfachsten Substanzen der Typentheorie: H_2O , NH_3 aufsagte. Als er bald darauf die erste Campher-Einspritzung erhielt, rief er: „Jesus Christus, steht es so mit mir.“ Am Sonntag Nachmittag war er völlig klar bei Bewußtsein und hatte das Nahen seines Endes erkannt. Zu dem Laboratoriumsdiener Vollmar, der seit Errichtung des Bonner chemischen Instituts darin eine Dienstwohnung hatte und der ihm beim Aufrichten half, sagte er: „Vollmar, heute Mittag oder morgen Mittag gehe ich ab.“ Am Montag, dem 13. Juli phantasierte Kekulé viel von Belgien, erkannte aber seinen Sohn Stephan, der um 11 Uhr vormittags eingetroffen war. Am Nachmittag wurde Kekulés Sprache unverständlich, gegen fünf Uhr schlief er ein und starb 10 Minuten nach Fünf, umgeben von seiner Familie.

Eigentliche Schmerzen hatte Kekulé nicht zu erdulden, aber sehr quälende Beklemmungen während der Herzanfalle und sehr besorgliche Schwächezustände.

Im Tode zeigte sein Gesicht den Ausdruck vornehmer Ruhe, den die noch am Abend desselben Tages von Prof. Küppers abgenommene Totenmaske nicht ganz so wiedergeben konnte.

Mit Kekulé hatte die Chemie einen ihrer bedeutendsten Vertreter, die Universität Bonn einen ihrer glänzendsten Namen verloren. Seine Majestät Kaiser Wilhelm II. sprach den Hinterbliebenen seine Teilnahme an der Trauer um den Tod seines berühmten Lehrers aus und ließ einen Kranz am Sarge niederlegen. Von den früheren Assistenten waren Glaser, Zincke und Wallach, ferner Ladenburg zur Teilnahme an der Leichenfeier erschienen. Im Festsaal des Instituts war der

Sarg überdeckt mit Kränzen und Blumen inmitten eines Lorbeerhaines aufgebahrt. Die ergreifende Trauerrede hielt Kekulés Darmstädter Landsmann und Bonner Kollege, der Professor der evangelischen Theologie *K a r l S e l l*, in Gegenwart der Leidtragenden, der Vertreter der staatlichen und städtischen Behörden, vieler Kollegen, vieler Freunde und der Dozenten, Assistenten und Angestellten des chemischen Instituts. Die Bestattung erfolgte auf dem wunderschön gelegenen Friedhof bei Poppelsdorf, wobei in feierlichem Leichenzug die Studentenschaft ihrem berühmten Lehrer die letzte Ehre erwies. Dem Sarge folgten die übrigen Leidtragenden, er blieb in der Friedhofskapelle, bis nach einigen Wochen die Familiengruft fertiggestellt war, in der Kekulé, seine zweite Gattin und seine Kinder *F r i t z* und *L u i s e* beigesetzt sind. Das Andenken an die Gesichtszüge Kekulés hält dort ein von Professor *K ü p p e r s* geschaffenes, außerordentlich ähnliches, schönes Bronzerelief fest, das in einen aus geschliffenem schwedischen Granit bestehenden Grabstein eingelassen ist.

*Das Kekulé-Denkmal vor dem chemischen Institut der
Universität Bonn*¹⁾.

Wenige Wochen nach Kekulés Tod faßten auf der Naturforscher-Versammlung in Frankfurt am Main im September eine größere Anzahl Freunde, Kollegen und Schüler Kekulés den Plan, zum bleibenden äußeren Zeichen der Erinnerung dem berühmten Chemiker ein Monument errichten zu lassen. Im Dezember 1897 erließ ein aus weiten Kreisen der Wissenschaft, Technik und Verwaltung gebildeter Ausschuß eine Aufforderung, dazu beizusteuern, daß dem Begründer der Valenz- und der Benzoltheorie vor dem chemischen Institut der Universität Bonn, der Stätte, wo er fast 30 Jahre lebte, forschte und lehrte, ein würdiges Denkmal errichtet werden könne.

Reichlich gingen die Beiträge ein, besonders von den Teerfarbenfabriken. In verhältnismäßig kurzer Zeit wuchs die verfügbare Summe auf 75 000 M. an. Eine beschränkte Anzahl anerkannter Meister der Bildhauerkunst wurden zur Einreichung von Entwürfen eingeladen. Die Gestaltung des Denkmals blieb in weiten Grenzen der Erfindungsgabe des Künstlers überlassen mit der einzigen Vorschrift, daß Kekulé nicht

¹⁾ B. 36, 4614 (1903): Das Kekulé-Denkmal in Bonn von *E b e r h a r d R i m b a c h*.



Abb. 112. Grabstätte der Familie Kekule von Stradonitz.



Abb. 113. Kekulé-Denkmal in Bonn.

als alter Mann, sondern in der Vollkraft seiner Jahre aufzufassen sei. Es folgten der Einladung die Herren Prof. Breuer-Berlin, Prof. Brütt-Berlin, Hans Everding-Rom, Universitätsbildhauer Prof. Albert Küppers-Bonn und Harro Magnusen-Berlin. Bei der endgültigen Entscheidung berieten den Ausschuß als Kunstsachverständige Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Karl Justi und Prof. Dr. Georg Loeschke. Die Wahl fiel auf den Entwurf des in Rom lebenden deutschen Bildhauers Hans Everding, eines noch jungen Künstlers. Er hatte durch sein für Kassel geschaffenes bedeutendes Denkmal Philipps des Großmütigen die Aufmerksamkeit Justi's erregt, der ihn dem Ausschuß infolgedessen empfahl.



Abb. 114. Hans Everding.

Am 9. Juni 1903 ist das Denkmal feierlich enthüllt worden. Es zeigt Kekulé dem Beschauer im schlichten, bürgerlichen Gewand, mitten in seiner Wirksamkeit als Lehrer in der Vollkraft seiner Jahre und seines Schaffens, etwa in der Zeit, als er von Gent nach Bonn übersiedelt war. Auf einem stattlichen, aus grauem polierten Fichtelgebirgsgranit errichteten Mittelpostament erhebt sich das drei Meter hohe, in der Gießerei von Noack in Friedenau-Berlin gegossene Standbild. Hochaufgerichtet, die Rechte lehrend bewegt, tritt uns Kekulé entgegen, in der ungezwungenen charakteristischen Haltung, in der die Scharen seiner Schüler so oft Gelegenheit hatten, ihn in der Vorlesung zu erblicken. Wenn auch Everding in seinem Leben Kekulé nie gesehen hatte, so standen ihm doch, wie den anderen außerhalb Bonns lebenden Künstlern, ein Gipsabguß der von Küppers geschaffenen Marmorbüste, die Totenmaske und zahlreiche Lichtbilder Kekulés zur Verfügung. Mit diesen Hilfsmitteln gelang es Everding, eine überraschende Porträtähnlichkeit des Kopfes der Statue zu erreichen, wie die zahlreichen, damals noch lebenden älteren Freunde und Schüler versicherten.

Vom Mittelpostament aus zieht sich nach beiden Seiten hin, in einer

Gesamtlängenausdehnung von $11\frac{1}{2}$ m, in flachem Bogen je eine Sitzbank aus mattiertem Weißener Granit nach hinten, gedeckt durch eine Balustrade, die an den Endpunkten des Bogens in niedrige, Sphinx tragende Eckpfeiler ausläuft. Die Durchbrechungen der Balustrade sind in Form von Sechsecken gehalten. Hier entdeckt das kundige Auge sofort das Kekulé'sche Benzolsechseck mit seinen von den Ecken ausgehenden Valenzstrichen. Aber die Ausführung der aus dunkelgrünem, schwedischem Diorit gefertigten Sechsecke ist so elegant und fügt sich dem Ganzen so ungezwungen ein, daß die Anwendung dieses Motivs in keiner Weise störend oder aufdringlich wirkt. Das Ganze erhält ein lebhaftes Gepräge durch die verschiedene Farbe des benutzten Materials. Die Sphinx, die die Rätsel der Wissenschaft vorstellen, sind aus grau-blauem, oberitalienischem Bardiglio gearbeitet. Den Boden der Anlage deckt gemusterter Mosaik, in dem Geburts- und Sterbetag stehen. Der Eindruck wird noch verstärkt durch die Wirkung der dunkeln Erzfarbe des in das Mittelpostament eingelassenen Bronzereliefs.

Das Relief selbst bildet nach Erfindung und Ausführung eine ganz besondere Zierde des Denkmals. Vor einer Herme der Athene, neben der ein Lorbeerbaum seine Zweige ausbreitet, sitzt eine jugendliche, weibliche Idealgestalt, die Verkörperung der ewig jungen Wissenschaft. In der Hand hält sie Kekulé's Benzolmodell und übergibt es als ihr Geschenk den Vertretern der Technik, zwei kraftvollen, klug blickenden Männern in Arbeitertracht.

Ein Eisengitter aus Kunstschmiedearbeit schließt die ganze von Rasenflächen, Pflanzen und Baumgruppen umgebene Denkmalsanlage ab.

Die um 4 Uhr nachmittags beginnende Enthüllungsfeier nahm bei heißem Sonnenschein einen erhebenden Verlauf. Prinz Eitel Friedrich von Preußen, der damals in Bonn studierte und auch bei mir eine Vorlesung über Experimentalchemie hörte, gab das Zeichen zur Enthüllung. Vor einem glänzenden Zuhörerkreis hielt ich die Festrede. Darauf verlas und überreichte ich die Stiftungsurkunde dem damaligen Rektor, dem bedeutenden Juristen Ernst Zitelmann, der das Denkmal in das Eigentum und in den Schutz der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität übernahm.

Glaser, Kekulé's alter Assistent, hochverdient durch seine erfolgreiche Werbearbeit für das Denkmal, sprach im Namen der chemischen Industrie und legte einen prachtvollen Kranz am Fuße des Denkmals nieder. Prof. Wichelhaus redete für die Deutsche Chemische Gesell-



Abb. 115. Relief am Kekulé-Denkmal in Bonn.

schaft zu Berlin, Prof. Wallach für die Königliche Gesellschaft der Wissenschaften und für die Assistenten und Schüler Kekulé aus alter Zeit; Prof. Haller aus Paris für die Académie des Sciences zu Paris und die Société chimique française, Prof. Hartley für die Royal Society, die Chemical Society und die Society of Chemical Industry; Se. Exzellenz Prof. Paternò di Sella für die Accademia dei Lincei, das Istituto Lombardo, die Società chimiche di Roma, di Milano und di Torino; Prof. Franchimont aus Leiden für die Königliche Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam; Prof. Spring aus Lüttich für die Belgische Akademie der Wissenschaften. Auch waren eine Fülle von Glückwunschtelegrammen eingelaufen. Das Schlußwort sprach als Vertreter der Studentenschaft cand. Schremmer, der Präses der Cimbria, deren Ehrenmitglied Kekulé bei Lebzeiten gewesen war.

Ein Festmahl in der Lese- und Erholungs-Gesellschaft um 7 Uhr abends beschloß den festlichen Tag. Während des Festmahls mit Anbruch der Dunkelheit bewegte sich ein Fackelzug der Studentenschaft vom Hofgarten durch die Poppelsdorfer Allee, am Denkmal vorüber durch Poppelsdorf zu dem am Ostabhang des Kreuzbergs gelegenen Friedhof, auf dem die sterblichen Ueberreste Kekulé ihre letzte Stätte gefunden haben.

Zum Abschluß der Festlichkeiten hatte der Denkmals-Ausschuß auf den folgenden Nachmittag zu einer Festfahrt auf dem Rhein nach Linz eingeladen, an der 200 Damen und Herren teilnahmen.

Das August Kekulé-Zimmer im technologischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.

Als ich im Hochsommer 1925 nach 50jähriger Wirksamkeit an der Universität Bonn nach meiner Geburtsstadt Darmstadt übergesiedelt war, entstand der Plan, die zahlreichen in meinem Besitz befindlichen Andenken an Kekulé, seinen wissenschaftlichen Briefwechsel, zahlreiche Photographien von ihm, seinen Freunden, Lehrern und Schülern, seine Manuskripte in einem würdigen Raum in einem der chemischen Institute der technischen Hochschule unterzubringen, an der ich meine ersten vier Studiensemester zugebracht hatte. Es kamen dabei zwei Gesichtspunkte in Betracht. Einmal sollte der handschriftliche Nachlaß

des berühmten Gelehrten pietätvoll und sicher behütet werden. Dann aber ließ sich in einem dazu geeigneten Raum eine für die Geschichte des Zeitalters wichtige Sammlung anlegen, der nach dem Namen des Reformators der Chemie das August Kekulé-Zimmer heißen sollte.

Dieser Plan fand bei meinen befreundeten hiesigen Fachgenossen volles Verständnis und ließ sich verwirklichen, als der damalige Vorsitzende der Ernst-Ludwigs-Hochschulgesellschaft, der Vertreter der chemischen Technologie und der Elektrochemie, Prof. Ernst Berl sich entschloß, den neben dem Haupttreppenaufgang zu seinem Institut ausgezeichnet schönen und bequem zugänglichen Raum, der seither Sammlungspräparate beherbergt hatte, als August Kekulé-Zimmer zur Verfügung zu stellen. Dieser Vorschlag Berls fand den einmütigen Beifall der chemischen Abteilung, die Zustimmung von Rektor und Senat der technischen Hochschule, sowie die Genehmigung des hessischen Landesamtes für Bildungswesen. Die Einrichtung und Ausstattung des Raumes übernahm die Ernst-Ludwigs-Hochschulgesellschaft, beraten von dem Professor der Baukunst und Bauwissenschaft Karl Roth, unterstützt von dem Landesamt für Bildungswesen, von der Stadt Darmstadt, Verehrern und früheren Assistenten Kekulés.

Von besonderem Werte für die Verwirklichung dieses Planes war es, daß der mir seit seiner Jugend befreundete Sohn von August Kekulé, Herr Kammerherr Dr. phil. Dr. jur. Stephan Kekule von Stradonitz, eine große Anzahl in seinem Besitz befindlicher, zum Teil kostbarer und ihm teurer Andenken an seinen Vater hierher stiftete.

Betritt man das geschmackvoll eingerichtete Zimmer, so wird der Blick zuerst angezogen von der wundervollen Marmorbüste des 58jährigen Kekulé, die, wie früher erwähnt, Professor Küppers in Bonn schuf, ein Geschenk von Glaser. An derselben Wand steht die aus Kekulés Besitz stammende, getönte Gipsbüste der von Wagnmüller in München geschaffenen Marmorstatue Liebig's. Kekulés Büste kann man vergleichen mit der ergreifenden, von Küppers abgenommenen Totenmaske. Eine Bronze-Statuette veranschaulicht das von Hans Everding geschaffene Erzstandbild vor dem Bonner chemischen Institut, sie ist das Geschenk von Geh. Hofrat Prof. Dr. August Bernthsen in Heidelberg, einst in Bonn Kekulés Assistent. Die vier Ecken des Zimmers nehmen vier geräumige Glasschränke ein. Die freigebliebenen Wände sind bedeckt mit Gemälden und Lichtbildern Kekulés, seiner ersten Gattin, seiner nächsten Familie, und einigen seiner ihm



Abb. 116. August Kekulé-Zimmer in Darmstadt.

durch Freundschaft oder wissenschaftliche Arbeiten nahestehenden Gelehrten. Das prachtvolle Album mit 80 Kabinettphotographien und eigenhändigen Unterschriften von Kekulé's Freunden und Schülern, das ihm die Direktion der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zum 60. Geburtstag schenkte, liegt für die Beschauer offen.

Der eine Schrank enthält Manuskripte Kekulé's, darunter als merkwürdigstes Schriftstück, sein sorgfältig ausgearbeitetes Kollegheft „Experimentalchemie, vorgetragen von Prof. Dr. v. Liebig 1848“, das in der photographischen Abteilung der Aktien-Gesellschaft für Anilin-Fabrikation in Berlin auf's täuschendste nachgebildet und vervielfältigt worden ist. 12 Mappen enthalten Kekulé's wissenschaftlichen Briefwechsel mit seinen Freunden und Fachgenossen, darunter über 200 Briefe Kekulé's teils im Original, teils in Abschrift, 12 Briefe von ihm an Liebig, 8 Briefe von Liebig an ihn, Briefe von Bunsen, Charles Gerhardt, Wurtz, Stas, Hugo Müller, Hübner, Erlenmeyer sen., Volhard und vielen anderen. 8 gerollte Wandtafeln veranschaulichen, weiß auf schwarz, die Entwicklung der graphischen chemischen Formeln, an der Kekulé der Löwenanteil zukommt. Wichtig ist ein von dem Studenten M. Holzmann sehr fleißig ausgearbeitetes Kollegheft über die beiden von Kekulé in Heidelberg 1858 gehaltenen Vorlesungen ‚Organische Chemie‘ und ‚Einleitung in das Studium der Chemie‘. In der organischen Chemie schreibt Kekulé die Formeln unter Verwendung der alten Atomgewichte, wie damals in Deutschland üblich, in der Einleitung in das Studium der Chemie entwickelt er seine Valenztheorie und verwendet seine ersten graphischen Formeln. Daneben findet Kekulé's klassisches Lehrbuch der organischen Chemie seinen Platz. Deutsche, französische und englische Lehrbücher der Chemie, hauptsächlich der organischen Chemie, veranschaulichen den Stand unserer Wissenschaft um die Mitte des vorigen Jahrhunderts.

Dazu kommen aus dem Besitz von Stephan Kekulé von Stradonitz zahlreiche datierte Zeichnungen Kekulé's, sie veranschaulichen die rasche Entwicklung dieser Anlage in der Schulzeit und in dem ersten Semester seiner Architekturstudien bei Ritgen in Gießen. Wertvolle Urkunden und Diplome sind dem Beschauer unterbreitet, darunter das kostbare Adelsdiplom. Der Sammeltrieb Kekulé's zeigt sich in der großen Anzahl von Photographien der damaligen Chemiker, sowie in seiner Mineraliensammlung. Kekulé's Schmetterlingssammlung befindet sich in der zoologischen Sammlung der Universität Bonn.

So stehen im August Kekulé-Zimmer, das am 25. Juni 1927 auf der Tagung der Ernst-Ludwigs-Hochschulgesellschaft nach einem Vortrag von Richard Anschütz: „August Kekulé, seine Beziehungen zu Darmstadt und sein Wirken“ feierlich eröffnet worden ist, literarische Hilfsmittel und über 200 Photographien in- und ausländischer Chemiker für chemiegeschichtliche Studien und zur Belebung von chemiegeschichtlichen Vorlesungen zur Verfügung.

In Poppelsdorf-Bonn und in seiner Geburtsstadt Darmstadt halten auch eine Kekulé-Straße das Andenken an den berühmten Chemiker im Volke wach.

Anlage 1.

Herbst 1847.

Großherzoglich Hessisches Gymnasium zu Darmstadt.

Erste Klasse.

Kekulé.

Locus 4 unter 46.

Lateinisch.	loc. 4. Bewies lobenswerthen Fleiß und ernste Theilnahme für die Gegenstände des Unterrichts; seine schriftlichen Arbeiten empfehlen sich durch Klarheit der Darstellung, treffende Wahl des klassischen Ausdrucks und meist befriedigende Korrektheit in grammatikal. Hinsicht; im mündlichen Uebersetzen und Interpretiren der Autoren wurde erfreuliche Sicherheit und Gewandheit bewährt.
Französisch.	loc. 4. Durchaus zufrieden.
Italienisch.	loc. 1. Ausgezeichnet.
Englisch.	loc. 2. Durchaus zu loben.
Deutsch.	Lobenswerthe Bestrebungen und Leistungen.
Religionslehre.	Zur vollen Zufriedenheit.
Geschichte.	Sehr lobenswerth.
Arithmetik.	} Ausgezeichnet durch Fleiß, Kenntnisse und Leistungen. Chemie: Zeigte reges Interesse und lobenswerthen Fleiß, besitzt auch in Experimenten Gewandheit.
Geometrie.	
Physik.	
Zeichnen.	Fleiß und Leistungen entsprechen in hohem Grade seinen seltenen Befähigungen.
Singen.	Zufrieden.

gez. Dilthey.

Anlage 2.

Maturitätszeugniß.

No. 1.

August Kekulé

gebürtig aus Darmstadt, Sohn des Großh. Oberkriegsraths Kekulé daselbst, evangelischer Confession, hat das Gymnasium zu Darmstadt $5\frac{1}{2}$ Jahre lang besucht, dasselbe aus der obersten Klasse verlassen und 18 Jahre alt sich der Maturitätsprüfung unterzogen, um sich dem akademischen Studium der Architektur zu widmen.

Kenntnisse und Fertigkeiten.

1. In der Religionslehre: Zur Zufriedenheit.
2. Im Deutschen: Lobenswerth.
3. Im Lateinischen: Sehr gute Kenntnisse und Leistungen im Mündlichen, wie im Schriftlichen.
4. Im Griechischen: Unterzog sich keiner Prüfung.
5. Im Französischen: Sehr gute Kenntnisse.
Im Englischen: Sehr gute Leistungen.
Im Italienischen: Ausgezeichnete Kenntnisse.
6. In der Geschichte: Ausgezeichnet.
7. In der Mathematik: Ausgezeichnet.
8. In der Naturkunde: Ausgezeichnet.

Auf Grund der obigen Befähigungsarten, und nachdem die schriftlichen Maturitätsarbeiten unter 32 die 4. Stelle erhalten haben, ist dem Geprüften das Zeugnis Nr. 1 ertheilt worden. Solches wird hierdurch von der unterzeichneten Behörde amtlich beurkundet.

Darmstadt, den 21. September 1847.

Die Direktion des Großh. Gymnasiums daselbst
gez. Dilthey.

Anlage 3.

Oratorisch = musikalischer
Actus im Großherzogl. Gymnasium
 zu Darmstadt.

Dienstag den 14. September 1847,

Nachmittags von 2 bis 5 Uhr.

1) **Hymne**, componirt von Sörensen.

Der Herr ist groß! so tönt aus jeder Sphäre
 Harmonisch seiner Schöpfung Ruf.
 Heil, Welten, euch, ich sing' in eure Chöre,
 Der Herr ist groß, der Alles schuf.

Der Herr ist groß! des Wink ein Heer von Sternen
 Noch Nachweltjahre hoch entzückt;
 Der noch in Myriaden Himmelsfernen
 Die jüngste Welt dem Nichts entrückt.

Der Herr ist groß! mit einem Allgedanken
 Durchherrscht er jeden Weltenball;
 Unendlichkeit sind seiner Allmacht Schranken,
 Und Gott ereilt sie überall.

2) **Prolog** von Ludwig Wagner.

3) **Die Ueberraschungen des zukünftigen Lebens**, Chor, componirt von Struth, die Soli's gesungen von Robert Rau aus Busenborn, Hektor Köppler und Karl Zimmermann.

Chor.

Kennt ihr das Land? auf Erden liegt es nicht,
 Von dem das Herz in bangen Stunden spricht?

Tenor = Solo.

Wo keine Klag' ertönt und keine Thräne fließt,
 Der Gute glücklich, stark der Schwache ist:
 Kennt ihr es wohl? dahin
 Laßt Freunde fest uns richten Herz und Sinn.

Sopran = Solo.

Kennt ihr den Weg? die rauhe Dornenbahn?
 Der Wandrer seufzt, daß er nicht weiter kann,

Er wankt und sinkt, im Staube blickt er auf:
 Verkürze, Vater, doch des müden Pilgers Lauf!
 Kennt ihr ihn wohl? der geht
 In jenes Land, wohin die Hoffnung steht.

Chor.

Kennt ihr den Freund? er ist ein Menschenkind
 Und mehr doch, mehr, als alle Menschen sind.

Baß = Solo.

Er ging voran die rauhe Dornenbahn,
 Nimmt freundlich sich der armen Pilger an:
 Kennt ihr ihn wohl? die Hand
 Geleitet sicher uns in's Vaterland.

Chor.

In's Vaterland.

4) **Volker von Alzei**, von Karl Weiß aus Fürth.

5) **Abendruhe**, Männerquartett, componirt von Mozart.

Wie herrlich sind die Abendstunden,
 Wie wohl ist dem, der sie empfunden!
 O welche Wonne füllt die Brust,
 Mein Herz zerfließt in reiner Lust.

Welch süßer Trost ist uns beschieden,
 Natur, in deinem heil'gen Frieden!
 Wen nicht die Schuld des Tages beugt,
 Den stimmt der Abend froh und leicht.

Wie wohl ist mir, ich athme freier,
 Beginnt der ew'gen Sterne Feier;
 Drum, stiller Abend, holde Zeit,
 Sei freudig dir mein Lied geweiht.

- 6) **Virgil's Unterwelt und Dante's Hölle**, italienisch, von August Rekulé.
- 7) **Die Fischer**, Duett für Tenor und Baß, nach dem Italienischen des Pescatori componirt von Gabussi, gesungen von Robert Rau aus Busenborn und Friedrich Meyer.
- Seit meinen Jugendtagen
Die Sterne all' mir sagen:
Mich werde Neigung tragen
Zu Seegeschäften fort.
Aber ich kann's nicht wagen,
Sprechen das Abschiedswort.
Drum nach dem Uferrande
Will ich den Rahn nur leiten,
Bleib' nah der Heimath Strande;
Such' auch der muthentbrannte
Schiffer nur ferne Weiten,
Erwerb' sich Kostbarkeiten:
Vom schönsten Vaterlande
Entführt mich keine Macht.
Italia, uns trennet keine Macht!
Tausend Gefahren,
Des Meeres wilde Pracht
Schreckt den Lebensfrohen,
Hüllt ihn in dunkle Nacht.
Drum nach dem Uferrande ic.
Segle dahin,
Ich ahme dir nicht nach.
Nein, Italia,
Von dir trennt mich keine Macht.
- 8) **Die Geistererscheinung in Shakespeare's Hamlet**, von Jakob Jungk aus Wöllstein.
- 9) **Fantasie für das Pianoforte**, componirt von Heinrich Rosellen, vorgelesen von Hermann Müller aus Bessungen.
- 10) **Bayard der Ritter ohne Furcht und Tadel**, französisch, von Konrad van der Hoop aus Auerbach.
- 11) **Der deutsche Knabe**, Chor, componirt von Struth.
- Vom Gebirge kommt der Knabe
Mit der Leier in der Hand;
So, mit seiner einz'gen Habe,
Wandert er durchs deutsche Land,
Und überall auf seiner Reise
Tönt sein Gesang nach deutscher Weise:
Deutschen Himmel, deutsche Flur,
Alles Deutsche preist er nur.
- Doch es will ihm gar nicht glücken
Mit der Leier in der Hand,
Weinend wendet er den Rücken
Und verläßt das Vaterland,
Lenkt nun nach Frankreich seine Schritte
Und preist auch dort in jeder Hütte
Deutschlands Himmel, deutsche Flur,
Deutsche Lieder singt er nur.
- Und so muß er weiter reisen,
Rastlos weiter in die Welt;
Deutschland höret man ihn preisen
Von der Seine bis zum Belt.
Und legt am Abend er sich nieder,
Ertönt noch eines seiner Lieder:
Deutschland, deine lichten Höh'n
Werde ich einst wieder sehn.
- Müder werden seine Glieder
Und umflorter wird sein Sinn;
Schwankend lenket er nun wieder
Seinen Fuß zur Heimath hin;
Und an dem Ziel, erschöpft von Leiden,
Singt er noch lächelnd im Verschneiden:
Deutschland, deine lichten Höh'n
Hab' ich wieder doch gesehn.
- 12) **Goethe's und Schiller's Freundschaft**, von Friedrich Hallwachs.
- 13) **Gebet** von Baur, Knabenchor von Lindpaintner.
- Hör' uns, o Vater!
Deine Gnade sei mit uns,
Deine Allmacht schütze uns,
Deine Lieb' bleib' uns nah'!
Hör' uns, o Vater!

Hör' uns, o Vater!
Höre deiner Kinder Fleh'n,
Wenn sie betend vor dir steh'n;
Deine Lieb' sei uns nah!
Hör' uns, o Vater!

Hör' uns, o Vater!
Send' herab vom Himmelszelt
Frieden, Frieden aller Welt;
Deine Lieb' bleib' uns nah!
Hör' uns, o Vater!

14) **Morgen und Jugend**, poetische Allegorie von Karl Bechtold.

15) **Hymne** von Mozart, das Duett gesungen von Karl Schmidt aus Gladenbach und Friedrich Hallwachs.

Gottheit! dir sei Preis und Ehre!
Singet laut, vereinte Chöre,
Euern jubelvollen Dank!
Ihm, den tausend Welten preisen,
Ihm, dem Gütigen und Weisen,
Weißen wir den Lobgesang.

Duett.

Von des Mittags heißem Sande
Bis zum fernsten Meeresstrande
Steigen Opfer dir empor.
Früh ertönen unsre Lieder,
Und der Abend hallt sie wieder,
Nie verstummet unser Chor.

Chor.

Gottheit! dir sei Preis und Ehre! &c.

16) **Erzherzog Karl von Oesterreich**, von Ignaz Metz.

17) **Das Thälchen der Heimath**, Chor, componirt von Struth.

Im Thälchen der Heimath so wonnig und schön,
So traulich umflossen von blumigen Höh'n,
Da säufeln die Lüfte erquickend und mild,
Da wandelt der Friede im strahlenden Bild.
O Thälchen der Heimath so wonnig und schön!

Im Thälchen der Heimath, beim wechselnden Spiel,
Entsprossen der Jugend der Freuden so viel,
Da trübet kein Kummer den heiteren Sinn,
Da eilen die Stunden geflügelt dahin.
O Thälchen der Heimath so wonnig und schön!

Im Thälchen der Heimath da weilt' ich so gern;
O trügen mich Schwingen aus nebliger Fern'
Zum reizenden Tempel noch einmal zurück,
Da wollt' ich umfassen das rosigge Glück.
O Thälchen der Heimath so wonnig und schön!

Im Thälchen der Heimath, da möcht' ich in Duft
Der blühenden Linde, in moosiger Gruft,
Entschlummern, wenn einst mich der Abend begrüßt,
Und sterbend das sehnende Auge sich schließt.
O Thälchen der Heimath so wonnig und schön!

18) **Walter Scott**, englisch, von Julius Glöckner.

19) **Fantasie für das Pianoforte**, componirt und vorgetragen von Ferdinand Stahl.

20) **Die Entdeckung des Planeten Neptun**, von Friedrich Hahn.

21) **Jägerabschied**, Männerquartett, von Mendelssohn-Bartholdy.

Wer hat dich, du schöner Wald,
Aufgebaut, so hoch da droben,
Wohl, den Meister will ich loben,
So lang' noch mein' Stimm' erschallt.
Lebe wohl, du schöner Wald.

Tief die Welt verworren schallt,
Oben einsam Hehe grasen,
Und wir ziehen fort und blasen,
Daß es tausendfach erschallt:
Lebe wohl, du schöner Wald.

Was wir still gelobt im Wald,
Wollen's draußen ehrlich halten,
Ewig bleiben wir die Alten,
Bis das letzte Lied verhallt.
Lebe wohl, du schöner Wald.

22) **Der Pauperismus in Athen**, von
Justus Wüst.

23) **Die Elfenkönigin**, von Matthisson,
componirt von Curschmann.

Was unterm Monde gleicht
Uns Elfen sink und leicht?
Wir spiegeln uns im Thau
Der sternhellen Au;
Wir tanzen auf des Baches Moos,
Wir wiegen uns im Frühlingsproß,
Und ruh'n in weicher Blumen Schooß.

Ihr Elfen auf den Höh'n,
Ihr Elfen an den See'n,
Zum thaubeperten Grün
Folgt eurer Königin!
Im silberhellen Spinnwebkranz,
Umflimmert von des Glühwurms Glanz,
Herbei, herbei zum Mondscheintanz!

Uns wölbt der Nessel Dach
Ein sichres Tanzgemach,
Ein weißer Nebelflor
Umschleiert unsern Chor.
Wir kreisen schnell, wir schweben leicht,
Ein finstres Gnomenheer entsteigt
Vom Erdenchooß und harst und geigt.

Herbei, herbei zum Tanz
Im grauen Spinnwebkranz.
Schnell rollt der Elfen Kreis
Im zirkelrunden Gleis.
Wo ist ein Fuß, der nimmer glitt?
Wir Elfen flieh'n mit Zephyrschritt,
Kein Gräschen beuget unser Tritt.

24) **Bekündigung der Prämianten, Pro-
movenden und Abiturienten** durch den
Gymnasialdirector.

25) **Schwertlied** von Theodor Körner,
componirt von C. M. v. Weber.

26) **Die Sittlichkeit als Grundlage für
das Glück der Staaten und Völker**,
von Ludwig Hofmann.

27) **Himmelsboten**, Volkslied, componirt von
Richter.



A n l a g e 4.

Gesuch um Erlaubnis zur Habilitation.

Abschrift aus den Akten der Universität Heidelberg:

An Großherzogliches hohes Ministerium des Innern.

Unterthäniges Gesuch

des Dr. August Kekulé aus Darmstadt,
um hochgeneigte Ertheilung der *venia legendi*.

Nachdem ich in dem bei Großherzoglicher Philosophischer Fakultät der hiesigen Universität vorgeschriebenen Colloquium bestanden habe, erlaube ich mir auf Grund der beiliegenden Zeugnisse und von mir publicirten Abhandlungen an Hohes Ministerium das unterthänige Gesuch, daß es einem Hohen Ministerium gefallen möge, mir die Erlaubnis zur Niederlaßung als Docent der Chemie an der hiesigen Universität ertheilen zu wollen.

Indem ich Hochgeneigter Gewährung meines unterthänigen Gesuches vertrauensvoll entgegensehe, verharre ich

Großherzoglichen Hohen Ministeriums

unterthäniger

Dr. August Kekulé.

Heidelberg, den 12. Januar 1856.

Anlage 5.

Abschrift aus den Akten der Universität Heidelberg.

Curriculum vitae.

Ego, Augustus Kekulé, anno 1829 Darmstadii natus sum. Gymnasio, quod ibi viget, superato, Giessam ad architecturam colendam me contuli, sed auditionibus viri sagacissimi et doctissimi Liebig incensus, in artem chemicam incubui atque terna semestria Willii concamerationi, ubi metallorum experimenta aguntur, interfui. Prima dissertatione parva scripta, nec literarum, quae ad usum spectant, studiis dilectissimo praeceptore Liebig, usque ad ver anni 1851, intermissis, Parisios migravi atque unum annum multorum, qui in variis doctrinae de rerum natura partibus elucent, virorum auditiones frequentavi; nec non usus mihi et consuetudo cum Gerhardtio intercessit, viro insigni, qui res difficillimas ad artem et ad rationem revocare potest, sed tunc temporis nondum gratiam debitam refert.

Giessam reversus, ibique amplissimum Doctoris philosophiae gradum adeptus, ab autumno anni 1852 usque ad Christi natalitia 1853 in Helvetia commoratus sum, ubi in arce Reichenau, prope Curiam Rhaetorum, conjunctim cum Dr. A. von Planta-Reichenau experimenta chemica egi et libellos quosdam et dissertationes scripsimus.

At anno ineunte 1854 usque ad autumnum 1855 Londini sum versatus, viro humanissimo Liebig commendatus pro adjutore doctissimi Dr. John Stenhouse, artis chemicae praeceptoris in nosochomeo Sancti Bartholomaei. Multas propter cognitiones et labores ad uberius scribendum de aliqua re tempus mihi defuit, parvum solum libellum ibi scripsi. Non possum, quin Williamson commemorem, virum sagacissimum philosophum eruditissimum, qui non praeceptor sed amicus mihi erat et qui de me magnopere meritus est.

Haec sunt in nuce maxima momenta curriculi vitae.

Anlage 6.

Verzeichnis der von Kekulé in Gießen, Darmstadt und Paris gehörten Vorlesungen, das er der philosophischen Fakultät mit seinem Habilitationsgesuch einreichte.

„Da zu der Zeit, als ich die Universität Gießen verließ, dem Abgangszeugniß keine Testate der besuchten Vorlesungen beigegeben wurden, ein Testiren vielmehr nur auf speciellen Wunsch stattfand, scheint es geeignet ein Verzeichniß der Vorlesungen beizugeben, die ich während meines Aufenthaltes in Gießen besuchte.

Sollte eine hohe Fakultät es nöthig erachten, so werde ich mich bemühen das Fehlende nachträglich noch beizubringen.

Wintersemester 1847/48:

Algebra	Prof. Umpfenbach.
Trigonometrie	Prof. Umpfenbach.
Descriptivgeometrie	Prof. v. Ritgen.
Uebungen im architekt. Zeichnen .	Prof. v. Ritgen.
Logik und Psychologie	Prof. Hillebrand.

Sommersemester 1848:

Experimentalchemie	Prof. v. Liebig.
Differential- und Integralrechnung .	Prof. Zamminer.
Feldmeßkunst	Prof. Zamminer.
Uebungen im architekt. Zeichnen . .	Prof. v. Ritgen.
Mikroskopische botanische Uebungen	Prof. Hoffmann.

Wintersemester 1848/49:

Höhere Gewerbeschule zu Darmstadt
laut beiliegendem Zeugniß.

Sommersemester 1849:

Prakt. Arbeiten im chem. Labora- torium	Prof. Will.
Experimentalchemie	Prof. v. Liebig.
Mineralogie	Prof. Ettling.
Krystallographie	Prof. Kopp.
Meteorologie	Prof. Kopp.
Uebungen mit dem Löthrohr . . .	Prof. Will.

Wintersemester 1849/50:

Prakt. Arbeiten im chem. Labora- torium	Prof. Will.
Chemische Technologie	Prof. Knapp.
Stöchiometrie	Prof. Kopp.
Mechanik	Prof. Buff.
Physik der Erde	Prof. Buff.
Theoret. Chemie u. Agriculturchemie	Prof. v. Liebig.

Sommersemester 1850:

Prakt. Arbeiten im chem. Labora- torium	Prof. Will.
Geologie	Prof. Dieffenbach.
Optik	Prof. Zamminer.
Uebungen im Bestimmen von Mine- ralien	Prof. Ettling.

Wintersemester 1850/51:

Prakt. Arbeiten im chem. Labora- torium	Prof. v. Liebig.
Theoretische Chemie	Prof. v. Liebig.
Organische Chemie	Dr. Strecker.
Electro-Magnetismus	Prof. Buff.

Von den Vorlesungen, die ich während meines Aufenthalts in Paris besuchte, erwähne ich nur folgende, bei denen regelmäßiger Besuch stattfand:

Chemie:	Dumas in der Sorbonne Cahours „ „ „ Gerhardt's Conférences de philosophie chimique. Wurtz „ „ Ecole de Médecine.
Physik:	Regnault am Collège de France. Pouillet in der Sorbonne.
Technische Chemie:	Payen am Conservatoire des arts et metiers.
Physiologische Chemie:	Magendie im Collège de France; speciell. Contagien und Miasmen.“

Anlage 7.

Royal Institution of Great Britain.

WEEKLY EVENING MEETING,

Friday, March 16, 1855.

Sir H e n r y H o l l a n d , Bart. F. R. S. Vice-President, in the Chair.

Dr. W m. O d l i n g , F.C.S.

On the Constitution of the Hydro-carbons.

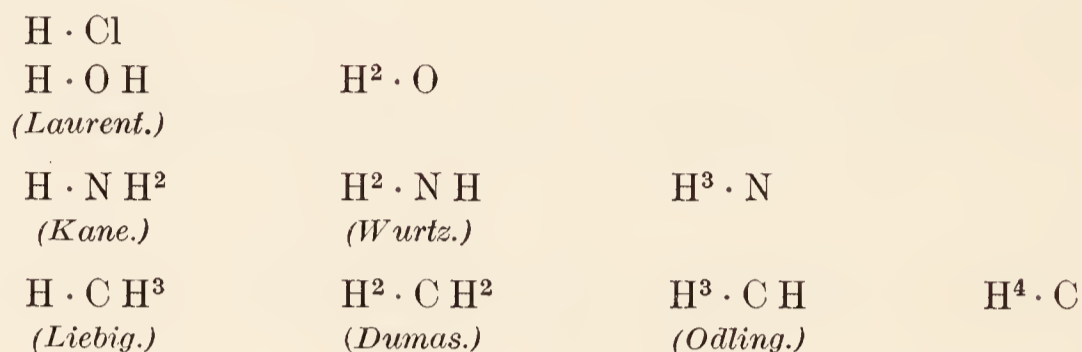
E v e r y chemical compound may be regarded in a great number of different aspects. Each of the different theories that have been propounded concerning the chemical constitution of bodies, is true in reference to one particular aspect, — untrue in reference to all others. Theories are of the highest service when they enable us to look upon a larger number of bodies from a single point of view, — of the highest detriment, when they prevent us from making use of all other points of view. To regard a body, or a class of bodies, exclusively in one aspect, or, in other words, to view all compounds by the light of a single theory, is necessarily to neglect a whole host of phenomena and relations. He has the most complete knowledge of a compound, who is capable of changing his position, and looking at the body from every possible point of view.

The theory of compound radicals is of the utmost service in enabling us to look upon a large class of bodies in one single aspect, in affording us one of the best means of arrangement, comparison, and explanation: but it has no pretensions whatever to represent the entire and absolute truth with regard to the constitution of bodies; it simply exhibits them from one of many excellent points of view; it has reference less to the actual constitution of the bodies, than to our particular mode of regarding them.

In proportion to the complexity of the constitution of a body, so is the number of aspects in which it may be regarded, so is the number of rational theories that may be entertained concerning it. All of these theories belong to the same order of truth: they differ from one another only in their greater or less degree of

generality. The theory of the greatest generality most nearly approximates to the representation of bodies, especially typical bodies, by empirical formulæ, as unitary molecules.

Adopting the proportional numbers of Gerhardt, we represent the two-volume molecules of muriatic acid, water, ammonia, and coal-gas, by ClH , OH^2 , NH^3 , CH^4 respectively. In accordance with certain theoretical notions, these bodies have been formulated as follows: —



Coal-gas may be represented as terhydride of formyl, analogous to its derivative chloroform, or terchloride of formyl. The two bodies can be prepared in virtue of analogous equations from acetic and chlor-acetic acids respectively, and the one can be obtained from the other by direct substitution.

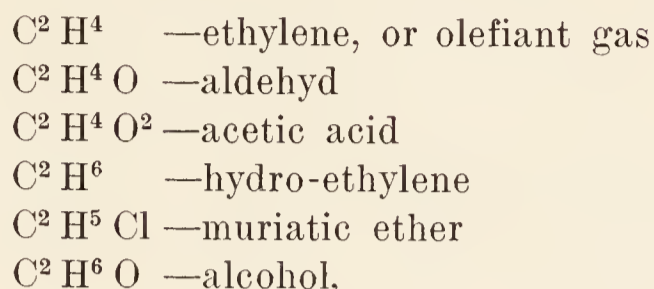
Each of the above theories has certain circumstances in its favour; each is true to a certain extent; each represents the body in question from a different point of view; sometimes one point of view is most advantageous, sometimes another. As a veritable representation of the constitution of coal-gas, Dumas' view is preferable to either of the other two theoretical views.

The adoption of Laurent's sarcastic suggestion of peroxide of hydrogen as a compound radical, leads to inadmissible or uncertain results; thus, is potash oxide of zinc KZO a combination of a hypothetical peroxide of potassium with zinc, or of a hypothetical peroxide of zinc with potassium? Is Williamson's double ether, Me Et O , a combination of peroxide of methyl with ethyl, or of peroxide of ethyl with methyl? &c.

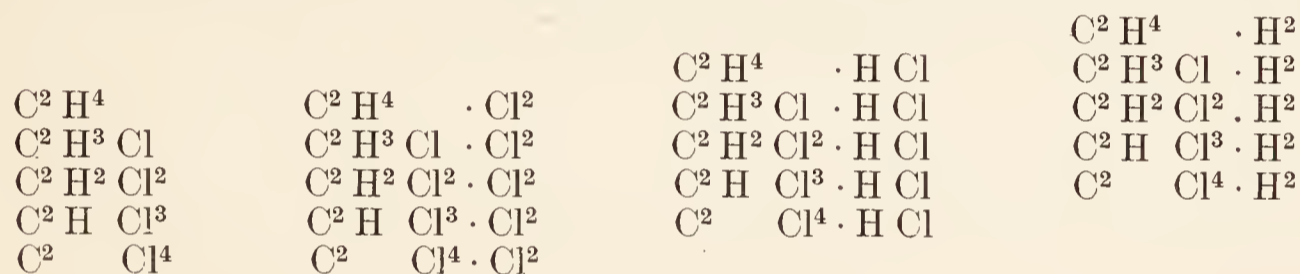
Nevertheless, there are greater grounds for recognising peroxide of hydrogen as a compound radical, than there are for recognising ethyl and methyl as such. A large number of bodies may be represented very feasibly as containing ethyl; but an infinitely larger and more varied set of bodies may be represented as containing peroxide of hydrogen: such, for instance, are water, potash, sulphuric acid, formic acid, benzoic acid, hypochlorous acid, &c. &c. and, as has been shown by Mr. Brodie, very many other more complicated bodies. Many equations may be represented very simply by means of ethyl analogous to hydrogen; but a much greater number may be represented by means of peroxide of hydrogen analogous to chlorine. Ethyl has been obtained in the free state, so has peroxide of hydrogen; but whereas nearly all the bodies of the peroxide of hydrogen series can be obtained directly from *it*, not one single ethylic combination has ever yet been obtained from ethyl. Hydrogen and ethyl present certain analogies, but the analogies of chlorine and peroxide of hydrogen are much more complete. Both bodies bleach, oxidise, combine directly with potassium, set free bromine and

iodine and take the place of the bromine and iodine set free. In Ba · OH and in Ba Cl the Ba can be readily detected; but with regard to H Cl and Et Cl, the Cl can be detected in the former only.

All the facts connected with the mutual relations of

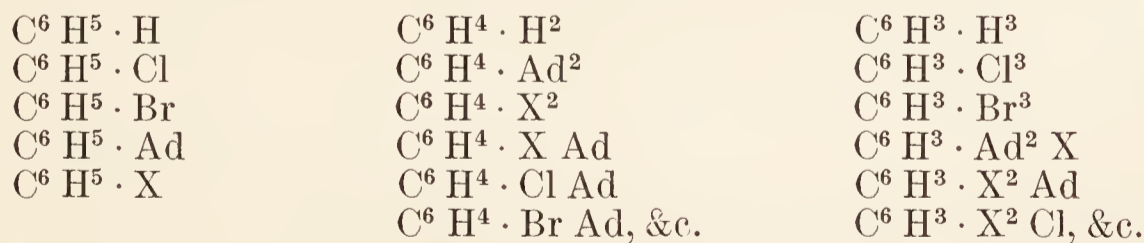


especially since the recent researches of Berthelot, show the superiority of Dumas' ethylene to Liebig's ethyl theory, both as regards its more complete accordance with experiment, and its greater generality. The probabilities in favour of the pre-existence of $\text{C}^2 \text{H}^4$ and its derivatives, as constituent groups, are much greater than are those in favour of the pre-existence of $\text{C}^2 \text{H}^5$. Thus, with regard to ethylene, hydro-ethylene, muriatic ether, and their chlorine derivatives, we ought to have the following series, convertible into one another through certain members:—



Of these four series, three are undoubtedly, and the fourth most probably, known to us. They illustrate rationally the nature of the isomerism. In the three latter series, we have every reason to believe, that, with regard to the carbon, two of the hydrogen or chlorine atoms stand in a different relation to the other four; but in the first series, we have not a single fact tending to show, that one of the hydrogen atoms stands in a different relation to the other three; not one fact to countenance the representation of olefiant-gas by $\text{C}^2 \text{H}^3 \cdot \text{H}$, hydruret of acetyl.

In the next best known hydro-carbon, namely, benzine, there is no more reason for believing in the existence of the monobasic radical phenyl $\text{C}^6 \text{H}^5$, than there is for believing in the bibasic and tribasic radicals $\text{C}^6 \text{H}^4$ and $\text{C}^6 \text{H}^3$, respectively, as seen in the following table:— ($\text{X} = \text{NO}^2$ Ad = NH^2)



Lastly, Williamson's othyl theory, although it possesses a great degree of generality, and is supported by most complete analogies both in mineral and in organic chemistry, is only one of many ways of indicating the mutual relations

of bodies. It must not be taken as the sole veritable representation of the constitution of the compounds to which it applies. There are no greater proofs of the pre-existence of othyl in acetic acid, than there are of the preexistence of peroxide of hydrogen in water.

For example, the correlations of benzamide, benzonitryl, hydrobenzamide, and dibenzoylimide, are entirely neglected in the othyl theory. These bodies belong to one single class; they all contain certain benzoic elements, and certain ammoniacal elements; by the absorption of water they yield ammonia, and benzoic acid or aldehyd. But the othyl theory bears no reference to this point of view; it separates benzamide widely from its congeners. Thus we are told that the first body contains the compound radicals benzoyl (analogous to othyl) and amidogen; the second, the compound radicals phenyl and cyanogen; the third, nitrogen and the compound radical benzyl (analogous to acetyl), whilst, with regard to the fourth, as to many other bodies, the compound radical theory fails altogether.

In the three best known hydro-carbons, coal-gas, olefiant-gas, and benzine, as in many other bodies ordinarily represented as containing compound radicals, the conception of self-existent constituent compound radicals, is not only unnecessary but irrational. The particular groupings of atoms, which we denominate compound radicals, do not have an existence apart from the other constituents of the bodies, into which they are said to enter. [W. O.]

Anlage 8.

Compte rendu des séances du Congrès international des chimistes
réuni à Carlsruhe le 3, 4 et 5 Septembre 1860¹⁾.

L'idée de provoquer une réunion internationale de chimistes appartient à M. Kekulé. C'est pendant l'automne de 1859 qu'il a eu occasion de faire les premières ouvertures à cet égard à M. Weltzien d'abord et puis à M. Wurtz. A la fin du mois de Mars 1860, ces trois savants se trouvant réunis à Paris ont concerté les premières mesures à prendre pour réaliser le projet en question. Dans le but de recueillir les adhésions des hommes les plus marquants dans la science, une première circulaire à été rédigée. Elle mentionnait, en généraux termes, les divergences qui se sont manifestées dans les vues théoriques des chimistes, et l'urgence d'y mettre un terme par une entente commune, au moins sur certaines questions.

Le premier appel ayant été favorablement accueilli, on s'est entendu sur le lieu et sur l'époque de la réunion et on a arrêté la rédaction d'une circulaire qui, adressée à tous les chimistes de l'Europe, leur exposait l'objet et le but d'un Congrès international dans les termes suivants ²⁾:

Paris, 15 Juin 1860.

»Monsieur et très-honoré Confrère.

»Le grand développement qu'a pris la chimie dans ces dernières années et les
»divergences qui se sont manifestées dans les opinions théoriques, rendent oppor-
»tun et utile un Congrès ayant pour but la discussion de quelques questions
»importantes au point de vue des progrès futurs de la science.

»Les soussignés convient à cette réunion tous les chimistes autorisés par
»leurs travaux ou leur position à émettre un avis dans un débat scientifique.

¹⁾ Für die Durchsicht des französischen Textes bin ich meinem Kollegen Herrn Prof. Dr. Eugen Gauffinez in Bonn zu bestem Dank verpflichtet.

²⁾ Das Rundschreiben wurde in deutscher, französischer und englischer Sprache versendet. Der deutsche Text ist: „Carlsruhe, den 10. Juli 1860“, der englische: „London, 1st July, 1860“ datiert.

In die französische Niederschrift der Kongreßverhandlungen nahm ich den französischen Text des Rundschreibens auf, der verglichen mit dem deutschen und englischen unter den Unterschriften den Namen „Regnault“ enthält, der unter dem deutschen und englischen Text fehlt; unter dem letzteren fehlt auch der Name: „Mitscherlich“.

»Une telle assemblée ne saurait prendre des délibérations ou des résolutions
 »obligatoires pour tous; mais par une discussion libre et approfondie elle pour-
 »rait faire disparaître certains malentendus et faciliter une entente commune
 »sur quelques-uns des points suivants:

»Définition de notions chimiques importantes, comme celles qui sont exprimées
 »par les mots: atome, molécule, équivalent, atomique, basique.

»Examen de la question des équivalents et des formules chimiques.

»Etablissement d'une notation et d'une nomenclature uniforme.

»Sans espérer que les délibérations de l'assemblée soient de nature à concilier
 »toutes les opinions et à faire disparaître immédiatement toutes les dissidences,
 »les soussignés pensent néanmoins que de tels travaux pourront préparer, dans
 »l'avenir, un accord si désirable entre les chimistes, au moins en ce qui concerne
 »les questions les plus importantes. Une commission pourrait être chargée de
 »poursuivre l'étude de ces questions et d'y intéresser les Académies ou Sociétés
 »savantes disposant des moyens matériels nécessaires pour les résoudre.

»Le Congrès se réunira à Carlsruhe le 3 septembre 1860.

»Notre collègue M. *Weltzien*, professeur à l'Ecole polytechnique de cette
 »ville, veut bien se charger des fonctions de commissaire général. En cette
 »qualité, il recevra les adhésions des futurs membres du Congrès et ouvrira
 »l'assemblée, le jour indiqué, à neuf heures du matin.

»En terminant, et dans le but d'éviter des omissions regrettables, les sous-
 »signés prient les personnes auxquelles cette circulaire sera adressée de vouloir
 »bien la communiquer aux savants, leurs amis, dûment autorisés à assister à la
 »réunion projetée.

Babo de, Freiburg.

Balard, Paris.

Bekétoff, Kasan.

Boussingault, Paris.

Brodie, Oxford.

Bunsen, Heidelberg.

Bussy, Paris.

Cahours, Paris.

Cannizzaro, Genua.

Deville, H., Paris.

Dumas, Paris.

Engelhardt, St. Petersburg.

Erdmann, O. L., Leipzig.

Fehling de, Stuttgart.

Frankland, London.

Fremy, Paris.

Fritzsche, St. Petersburg.

Hofmann, A. W., London.

Kekulé, Gent.

Kopp, H., Gießen.

Hlasiwetz, Innsbruck.

Liebig, J. de, München.

Malaguti, Rennes.

Marignac, Genf.

Mitscherlich, Berlin.

Odling, London.

Pasteur, Paris.

Payen, Paris.

Pebal, Wien.

Peligot, Paris.

Pelouze, Paris.

Piria, Turin.

Regnault, V., Paris.

Roscoe, Manchester.

Schroetter, A., Wien.

Socoloff, St. Petersburg.

Staedeler, Zürich.

Stas, Brüssel.

Strecker, Tübingen.

Weltzien, C., Karlsruhe.

Will, H., Gießen.

Williamson, W., London.

Wöhler, F., Göttingen.

Wurtz, Ad., Paris.

Zinin, St. Petersburg.

NB. Vous voudrez bien faire connaître votre adhésion soit directement à
 M. *Weltzien* (Ecole polytechnique, Carlsruhe), soit à M. A. *Kekulé*, profes-
 seur de chimie à l'Université de Gand, qui se chargera de la transmettre à
 M. *Weltzien*.

»Le nombre des adhérents a été considérable et le 3 Sept. 1860 140 chimistes ¹⁾ se sont trouvés réunis dans la salle des séances de la seconde chambre des Etats, local que S. A. R. le Grand-Duc de Bade a bien voulu mettre à la disposition du congrès.

»Voici les noms des chimistes présents ²⁾:

- I. Belgien: *Brüssel*: Stas. *Gent*: Donny, A. Kekulé.
- II. Deutschland: *Berlin*: Ad. Baeyer, G. Quincke. *Bonn*: Landolt. *Breslau*: Lothar Meyer. *Cassel*: Guckelberger. *Clausthal*: Streng. *Darmstadt*: E. Winkler. *Erlangen*: v. Gorup-Besanez. *Freiburg i. B.*: v. Babo, Schneyder. *Gießen*: Boeckmann, H. Kopp, H. Will. *Göttingen*: F. Beilstein. *Halle a. S.*: W. Heintz. *Hannover*: Heeren. *Heidelberg*: Becker, O. Braun, R. Bunsen, L. Carius, E. Erlenmeyer, O. Mendius, Schiel. *Jena*: Lehmann, H. Ludwig. *Karlsruhe*: A. Clemm, R. Müller, J. Nessler, Petersen, K. Seubert, Weltzien. *Leipzig*: O. L. Erdmann, Hirzel, Knop, Kuhn. *Mannheim*: Gundelach, Schroeder. *Marburg a. L.*: R. Schmidt, Zwenger. *München*: Geiger. *Nürnberg*: v. Bibra. *Offenbach*: Grimm. *Rappenaue*: Finck. *Schönberg*: R. Hoffmann. *Speyer*: Keller, Mühlhäuser. *Stuttgart*: v. Fehling, W. Hallwachs. *Tübingen*: Finckh, A. Naumann, A. Strecker. *Wiesbaden*: Casselmann, R. Fresenius, C. Neubauer. *Würzburg*: Scherer, v. Schwarzenbach.
- III. England: *Dublin*: Apjohn. *Edinburg*: Al. Crum Brown, Wanklyn, F. Guthrie. *Glasgow*: Anderson. *London*: B. J. Duppa, G. C. Foster, Gladstone, Müller, Noad, A. Normandy, Odling. *Manchester*: Roscoë. *Oxford*: Daubeny, G. Griffeth. F. Schickendantz. *Woolwich*: Abel.
- IV. Frankreich: *Montpellier*: A. Béchamp, A. Gautier, C. G. Reischauer. *Mühlhausen i. E.*: Th. Schneider. *Nancy*: J. Nicklès. *Paris*: Boussingault, Dumas, C. Friedel, L. Grandeau, Le Canu, Persoz, Alf. Riche, P. Thénard, Verdét, Wurtz. *Straßburg i. E.*: Jacquemin, Oppermann, F. Schlagdenhauffen, Schützenberger. *Tann*: Ch. Kestner, Scheurer-Kestner.
- V. Italien: *Genua*: Cannizzaro. *Pavia*: Pavesi.
- VI. Mexiko: Posselt.
- VII. Österreich: *Innsbruck*: Hlasiwetz. *Lemberg*: v. Pebal. *Pesth*: Th. Wertheim. *Wien*: V. v. Lang, A. Lieben, Folwarezny, F. Schneider.
- VIII. Portugal: *Coïmbra*: Mide Carvalho.
- IX. Rußland: *Charkow*: Sawitsch. *St. Petersburg*: Borodin, Mendelejeff, L. Schischkoff, Zinin. *Warschau*: T. Lesinski, J. Natanson.
- X. Schweden: *Harpenden*: J. H. Gilbert. *Lund*: Berlin, C. W. Blomstrand. *Stockholm*: Bahr.
- XI. Schweiz: *Bern*: C. Brunner, H. Schiff. *Genf*: C. Marignac. *Lausanne*: Bischoff. *Reichenau bei Chur*: A. v. Planta. *Zürich*: J. Wislicenus.
- XII. Spanien: *Madrid*: R. de Suna.

¹⁾ Die gedruckte und durch handschriftliche Zusätze ergänzte Liste der Mitglieder enthält 126 Namen. (A.)

²⁾ Ich habe die Teilnehmer nach den Ländern geordnet und nach den Städten, in denen sie damals tätig waren. (A.)

Première séance du Congrès.

M. Weltzien, commissaire général, a ouvert la première séance par le discours suivant:

Meine Herren!

Als provisorischer Geschäftsführer habe ich die Ehre eine Versammlung zu eröffnen, wie eine derartige zuvor wohl nie getagt hat.

Zwar traten seit 1822 fast jährlich auf Oken's Anregung nach dem Vorbilde schweizerischer Versammlungen die deutschen Naturforscher und Aerzte in den verschiedenen Städten ihres Vaterlandes zu wissenschaftlichem Verkehr zusammen; es fanden diese Versammlungen Nachahmung in England, Frankreich, und noch in den letzten Jahren vereinigten sich auch die skandinavischen Naturforscher zu ähnlichen Zusammenkünften.

Es sind dieses aber immer Männer, welche zwar den verschiedenen Theilen der Naturwissenschaften und der Medizin ihre Kräfte zuwenden, welche aber stets denselben Nationalitäten angehören.

Die wissenschaftliche Beschäftigung in diesen Versammlungen ist hauptsächlich durch Vorträge bezeichnet, welche über eigene Arbeiten nach freier Wahl jedes Einzelnen gehalten werden, deren Gegenstand an kein voraus festgestelltes Programm gebunden ist.

Ein reger, freundschaftlicher Verkehr, gewürzt durch eine Reihe von Festen, vereinigt eine Anzahl von Tagen die stamm- und sprachverwandten Naturforscher und Aerzte.

Nicht so unsere heutige Versammlung.

Zum ersten Male sind hier die Vertreter einer einzigen Naturwissenschaft, und zwar der jüngsten, versammelt; diese Vertreter gehören aber fast allen Nationalitäten an. Wir sind verschiedenen Stammes und sprechen verschiedene Sprachen, aber wir sind fachverwandt, uns verbindet ein wissenschaftliches Interesse, uns vereinigt dieselbe Absicht.

Wir sind versammelt zu dem bestimmten Zwecke, den Versuch zu machen, in gewissen, für unsere schöne Wissenschaft wichtigen Punkten eine Einigung anzubahnen.

Bei der außerordentlich raschen Entwicklung der Chemie, besonders bei der massenhaften Ansammlung des thatsächlichen Materials, sind die theoretischen Ansichten der Forscher und die Ausdrücke in Wort und Symbol weiter auseinander gegangen, als zur gegenseitigen Verständigung zweckmäßig und besonders für das Lehren ersprießlich ist. Und doch bei der Wichtigkeit der Chemie für die übrigen Naturwissenschaften, bei der Unentbehrlichkeit derselben für die Technik muß es im höchsten Grade wünschenswerth und geboten erscheinen, ihr eine exactere Form zu geben, damit es möglich werde, dieselbe in verhältnißmäßig kurzer Zeit wissenschaftlich zu lehren.

Um dies zu erlangen, sollten wir nicht gezwungen sein, verschiedene Ansichten und Schreibweisen, wobei die Verschiedenheiten wenig Wesentlichkeiten bieten, vorzutragen, nicht mit einer Nomenclatur belastet sein, welcher bei einer Masse von unnöthigen Symbolen meist alle rationelle Basis abgeht, und die zur

Vermehrung des Uebelstandes sich meist von einer Theorie ableitet, welche jetzt kaum mehr Gültigkeit besitzt.

Die zahlreiche Betheiligung an der Versammlung ist wohl ein deutliches Zeichen, daß diese Mißstände allseitig erkannt sind und eine Beseitigung derselben im Wege der Einigung im höchsten Grade wünschenswerth erscheint. Die Erreichung dieses Zieles ist ein so schöner Preis, daß es wohl der Mühe werth ist, den Versuch hierzu zu machen.

Den ersten Gedanken zu einem Chemiker-Congresse sprach unser College K e k u l é schon vor längerer Zeit gegen mich aus. In diesem Frühjahr that ich die ersten Schritte zu seiner Verwirklichung. Das Zeitgemäße des Unternehmens wurde vielfach anerkannt, allerseits fand ich zuvorkommende Unterstützung, so daß ich nicht zweifle, diese Versammlung wird berufen sein, in der Geschichte unserer Wissenschaft einen nicht unwichtigen Zeitabschnitt zu begründen.

Die Stadt Carlsruhe, welcher vor zwei Jahren das Glück zu Theil wurde, eine der glänzendsten Versammlungen der deutschen Naturforscher und Aerzte zu beherbergen, hat jetzt die Ehre, die erste internationale Chemiker-Versammlung in ihren Mauern vereinigt zu sehen.

Carlsruhe ist die Hauptstadt eines zwar kleinen, aber gesegneten Landes, in welchem unter einem erhabenen Fürsten, einer liberalen Regierung Wissenschaften und Künste blühen und ihre Vertreter, geachtet und unterstützt, mit Freudigkeit und Liebe ihrem Berufe folgen können.

Indem ich Sie in dieser Stadt herzlich willkommen heiße, zweifle ich nicht, daß dieselbe Freudigkeit auch unsere Versammlungen durchdringen und hoffe, daß die Wissenschaft mit Befriedigung einst auf die Versammlung zurückblicken werde.

Après ce discours Mr. le commissaire général invite M. B u n s e n à prendre le fauteuil, celui-ci refuse, et prie l'assemblée d'engager M. W e l t z i e n à diriger la délibération dans cette première séance. M. W e l t z i e n est désigné comme président, MM. W u r t z , S t r e c k e r , K e k u l é , O d l i n g , R o s c o e , S c h i s c h k o f f sont appelés à remplir les fonctions de secrétaires et prennent place au bureau.

Sur la proposition de M. K e k u l é , l'assemblée décide qu'une commission sera chargée de préparer la rédaction des questions qui seront soumises aux délibérations du Congrès.

M. K e k u l é prend la parole pour exposer le programme de ces questions.

(Suit l'analyse du discours de M. K e k u l é.)¹⁾

M. E r d m a n n insiste sur la nécessité de faire porter les délibérations et les résolutions de l'assemblée sur des questions de forme, plutôt que sur des points de doctrine.

Une discussion s'engage sur la question de savoir si la commission tiendra ses séances à huis clos ou en présence de l'assemblée.

Après quelques paroles échangées entre MM. F r e s e n i u s , K e k u l é , W u r t z , B o u s s i n g a u l t , H. K o p p , l'assemblée décide, sur la notion de ce dernier membre, que les séances auront lieu à huis clos.

¹⁾ Vgl. Anlage 9. (A.)

Première Séance de la Commission.

La commission s'est réunie le 3 Sept. à 11 heures sous la présidence de M. H. K o p p.

M. le Président propose d'engager la discussion sur la notion de molécule et d'atome et invite MM. K e k u l é et C a n n i z z a r o , dont les études ont spécialement embrassé cette question, à prendre la parole.

M. K e k u l é insiste sur la nécessité de distinguer la molécule de l'atome, et, en principe au moins, la molécule physique de la molécule chimique.

M. C a n n i z z a r o ne peut concevoir la notion de la molécule chimique. Pour lui, il n'existe que des molécules physiques, et la loi d'A m p è r e et d'A v o g a d r o est la base des considérations relatives à la molécule chimique. Celle-ci n'est autre chose: que la molécule gazeuse.

M. K e k u l é pense au contraire que ce sont de données chimiques qui doivent servir de base à la définition et à la détermination de la molécule (chimique) et que les considérations physiques ne doivent être invoquées qu'à titre de contrôle.

M. S t r e c k e r fait observer que dans certains cas l'atome est identique à la molécule, c'est ainsi pour l'éthylène.

W. W u r t z dit que l'oxygène et les éléments diatomiques en général étant comparables à l'éthylène, on peut éprouver un certain embarras à définir la molécule chimique de ces corps. Les considérations physiques conduisent à les envisager comme des molécules formées de deux atomes¹⁾, mais jusqu'ici aucune donnée chimique ne paraît militer en faveur de cette duplication.

M. H. K o p p résumant la discussion, dit que la nécessité de séparer la notion de la molécule de la notion de l'atome paraît établie, que la notion de la molécule peut être fixée à l'aide de considérations purement chimiques et qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir uniquement dans cette définition la densité; qu'enfin il paraît naturel de nommer molécule la quantité la plus grande, atome la quantité la plus petite. L'orateur formule, en terminant, la première question à proposer à l'assemblée.

Cette question est ainsi conçue:

»Est-il convenable d'établir une distinction entre les termes molécule et atome, »de nommer molécules les plus petites quantités des corps qui entrent dans une »réaction ou qui en sortent et qui d'ailleurs sont comparables en ce qui concerne »les propriétés physiques, de nommer atomes les plus petites quantités des corps »qui sont contenus dans les molécules?«

M. F r e s e n i u s appelle l'attention sur l'expression *atome composé* et dit que ces deux mots impliquent contradiction. L'observation de M. F r e s e n i u s motive la rédaction de la seconde question à soumettre à l'assemblée, et qui est ainsi conçue:

»L'expression *atome composé* peut-elle être supprimée et remplacée par les »expressions *radical* ou *résidu*?«

¹⁾ In K e k u l é 's Manuscript hat K e k u l é hier die Randglosse: „nicht immer!“ zugefügt. (A.)

M. K o p p reprend la suite du programme exposé par M. K e k u l é et appelle l'attention sur la définition du mot *équivalent*. Il lui semble que la notion de l'équivalent est parfaitement claire et se distingue nettement de la notion de la molécule et de celle de l'atome. En conséquence la commission adopte sans discussion la 3^{me} proposition à soumettre à l'assemblée, et qui est ainsi conçue:

»La notion des équivalents est empirique et indépendante de la notion de la
»molécule et de l'atome.«

La séance continue sous la présidence de M. E r d m a n n¹⁾. La discussion s'engage sur la *notation*: M. K e k u l é fait remarquer qu'on peut employer la notation moléculaire et atomistique ou bien la notation en équivalents, mais que dans un système comme dans l'autre il est nécessaire de s'en tenir d'une manière rigoureuse et conséquente à la notation une fois adoptée.

La signification du mot équivalent est l'objet de quelques remarques. M. B é c h a m p s dit qu'on ne peut admettre l'équivalence que dans les cas où les fonctions des corps sont identiques.

M. S c h i s c h k o f f ne partage pas cette opinion. Il pense que la notation d'équivalence et de quantités équivalentes est indépendante des fonctions chimiques. Tout le monde admet une équivalence entre le chlore et l'hydrogène. Après quelques observations présentées sur ce sujet par différents autres membres, la séance est levée.

2^e Séance du Congrès.

Présidence de M. B o u s s i n g a u l t.

En prenant place au fauteuil, M. B o u s s i n g a u l t remercie le congrès d'avoir appelé à l'honneur de le présider un savant dont les études ont eu pour objet plutôt des questions de chimie appliquée que des points de théorie abstraite. M. le Président voit dans le choix que le congrès a bien voulu faire un gage de l'union entre ce que l'on nomme l'ancienne et la nouvelle chimie. Il s'élève contre cette dénomination et fait remarquer que ce n'est pas la chimie qui vieillit, mais les chimistes.

M. le Président annonce que le travail de la commission n'est pas prêt, que cependant elle est tombée d'accord sur la rédaction de trois questions à soumettre aux délibérations de l'assemblée. Il invite un des secrétaires à lui en donner connaissance.

M. S t r e c k e r prend la parole et donne lecture à l'assemblée des questions rédigées par la commission et indiquées plus haut.

M. K e k u l é développe les points indiqués dans la première question.

En ce qui concerne l'hypothèse fondamentale qu'on peut faire sur la nature de la matière, l'orateur se demande s'il faut adopter l'hypothèse atomistique ou si l'on peut se contenter d'une hypothèse dynamique. La première lui paraît préférable. L'hypothèse de Dalton est vérifiée par tout ce que l'on sait de la nature des gaz. On est autorisé à admettre dans les

¹⁾ In K e k u l é's Manuscript hat K e k u l é die Randbemerkung: „K e k u l é und W i l l lehnt ab“, hinzugefügt.

gaz de petites unités, de petits individus, et lorsqu'un même corps peut affecter l'état gazeux, l'état solide et l'état cristallin, il est possible que les molécules cristallines soient précisément les petits individus gazeux dont il s'agit, ou que ceux-ci soient une fraction des autres; mais la nature de ces relations ne peut pas être précisée. Ce qui est sûr, c'est que dans les réactions chimiques il existe une quantité qui y entre ou qui en sort en plus petite proportion et jamais dans une fraction de cette proportion. Ces quantités sont les plus petites qui puissent exister à l'état de liberté. Ce sont là les molécules définies chimiquement. Mais ces quantités ne sont pas indivisibles, les réactions chimiques parviennent à les couper et à les résoudre en particules absolument indivisibles. Ces particules sont les atomes. Les éléments eux mêmes, lorsqu'ils sont libres, constituent des molécules formées d'atomes¹⁾. Ainsi la molécule de chlore libre est formée de deux atomes. On est donc conduit à admettre différentes unités moléculaires et atomistiques:

- 1) les molécules physiques
- 2) les molécules chimiques
- 3) les atomes.

Les molécules physiques gazeuses ne sont pas démontrées identiques avec les molécules physiques solides et liquides. En second lieu, les molécules chimiques ne sont pas démontrées identiques avec les molécules gazeuses. Ainsi il n'est pas avéré que la plus petite quantité d'un corps qui entre dans une réaction soit aussi la plus petite quantité de ce corps, qui joue un rôle dans les phénomènes de chaleur.

Il faut dire pourtant qu'ordinairement la molécule chimique est identique avec la molécule gazeuse. On a même prétendu que la première ne représente jamais autre chose que la seconde. Pour l'orateur il n'en est pas ainsi. La molécule chimique a une existence indépendante, et pour qu'on soit autorisé à admettre la distinction dont il s'agit, il suffit de démontrer qu'elle est bien réelle dans quelques cas. Or cela est facile. N'est il pas prouvé, pour la densité de la vapeur du soufre, que les molécules chimiques ne se séparent pas toujours complètement les uns des autres, mais restent soudées dans certaines conditions (à 500°) pour former des molécules physiques?

L'orateur ajoute que l'existence et la grandeur des molécules chimiques peuvent et doivent être déterminées par des démonstrations chimiques et que les données physiques ne suffisent pas pour atteindre ce résultat²⁾. Comment pourrait on démontrer, en effet, à l'aide de considérations physiques, que l'acide chlorhydrique est formé d'un seul atome d'hydrogène et d'un seul atome de chlore? Ne suffirait-il pas de multiplier la formule HCl par un certain coefficient, et de faire de même pour toute autre formule pour établir une concordance parfaite entre les propriétés physiques?

¹⁾ In Kekulé's Manuscript findet sich hier die Randbemerkung: „Das Molekül ist bisweilen 1 meist 2 Atom.“ (A.)

²⁾ In Kekulé's Manuscript hat Kekulé die Randbemerkung „Schlagende Beispiele: NH₄Cl, SO₃ · OH₂“ hinzugefügt. (A.)

M. C a n n i z z a r o prend la parole pour faire observer que la distinction entre les molécules physiques et chimiques ne lui paraît ni nécessaire ni clairement établie.

M. W u r t z émet l'avis que ce point est secondaire et peut être réservé. Il lui semble au contraire que la question relative à la distinction à établir entre les termes molécule et atome est arrivée près de sa conclusion, et que tout le monde semble reconnaître l'utilité d'une telle distinction. Il s'agit de préciser le sens de mots généralement usités, il s'agit purement d'une définition et l'orateur pense que dans une question de ce genre il y aurait peut être convenance et utilité à ce qu'un avis soit émis par l'assemblée à la suite de la discussion. Cet avis n'engagerait d'ailleurs personne et n'aurait rien d'obligatoire.

La discussion s'établit sur la seconde question relative au mot »radical composé.«

M. M i l l e r pense que le langage scientifique ne saurait se passer du mot atome composé. Il y a des atomes de corps simples, il y a des atomes de corps composés.

MM. K e k u l é, N a t a n s o n, S t r e c k e r, R a m o n d e L u n a, N i c k - l è s, B é c h a m p s et d'autres membres présentent diverses observations dans un sens ou dans un autre; mais la discussion sur cette question, comme sur la précédente, n'aboutit à aucune résolution de la part de l'assemblée.

Deuxième séance de la Commission.

Présidence de M. H. K o p p.

M. K e k u l é expose ses idées sur la notation chimique. Il fait remarquer qu'on peut employer ou une notation atomistique moléculaire ou une notation en équivalents. Dans la première, la formule chimique représente la molécule, dans la seconde elle représente l'équivalence. Les exemples suivants font comprendre cette distinction.

notation atomistique moléculaire	notation en équivalents
H Cl	H Cl
H ² Θ	H O
H ³ Az	H az ¹⁾

Ce qu'il importe, c'est de ne pas entremêler et confondre ces notations, comme on le fait si souvent. On les confond en écrivant l'eau HO = 9 et l'ammoniaque H³Az = 17 etc.

M. C a n n i z z a r o insiste sur l'importance des considérations relatives aux volumes dans la question de la notation. Les arguments développés par l'orateur sont reproduits in extenso dans le compte-rendu de la 3^{ème} Séance du Congrès (voir plus loin).

1) H = 1. C = 8. Θ = 16. Az = 14. az = $\frac{14}{3}$.

M. le Président fait remarquer que la discussion va trop loin, que les questions doivent être indiquées plutôt qu'approfondies dans le sein de la commission. Il estime d'ailleurs qu'on peut laisser de côté la discussion relative à la notation en équivalents, telle qu'elle vient d'être formulée par M. Kekulé. Personne ne s'en sert. L'orateur croit qu'il serait convenable de ne pas trop s'attacher à des questions de théorie, touchant le fond des choses et qu'on doit s'en tenir à des questions de forme.

Plusieurs membres expriment une opinion analogue et M. Erdmann en particulier fait remarquer qu'il est urgent d'adopter une notation telle que les symboles dont on se sert représentant une valeur déterminée et toujours la même.

M. le Président, résumant la discussion, reconnaît que, vu les progrès récents de la science, il est probable que certains poids atomiques doivent être doublés, mais que dans la notation où l'on se sert de ces poids doubles, il serait utile d'avoir égard à la notation généralement employée jusqu'ici et de ne pas employer exactement les symboles de la dernière notation représentant des valeurs différentes. Il pense qu'il serait convenable, comme mesure transitoire et pour éviter des confusions, d'adopter certains signes pour marquer les différences dont il s'agit. En conséquence, M. le Président approuve l'habitude qu'ont prise quelques chimistes de barrer les poids atomiques doublés. En terminant, il formule de la manière suivante la question à soumettre au Congrès:

»Est-il désirable de mettre en harmonie la notation chimique avec les progrès récents de la science en doublant un certain nombre de poids atomiques?«

Troisième Séance de la Commission.

Présidence de M. Dumas.

M. Kekulé résume la discussion de la séance précédente et reproduit sous une forme un peu mitigée la question annoncée par M. Kopp. D'après l'orateur cette question doit être posée de la manière suivante:

»Les progrès récents de la science autorisent-ils un changement dans la notation etc?«

M. Strecker propose d'adopter en principe la notation atomistique.

M. le Président insiste avec force sur les inconvénients qui résultent de la confusion actuelle. Il fait remarquer que cet état de choses, s'il devait se prolonger, serait de nature à porter atteinte non seulement à la bonne direction de l'enseignement et aux progrès de la science, mais encore à la sûreté des travaux industriels. Reportons, dit M. le Président, nos souvenirs en arrière d'une vingtaine d'années. La table des poids atomiques de Berzelius était à la fois le soutien de la science entière et le guide infallible des opérations de l'industrie. Rien ne remplace aujourd'hui cette autorité universellement reconnue et il faut prendre garde que la Chimie ne vienne à déchoir du rang élevé qu'elle a occupé jusqu'ici parmi les sciences.

M. Wurtz est heureux de reconnaître que M. Dumas a placé la question sur son véritable terrain et pense qu'il faut revenir aux principes des poids atomi-

ques et de la notation de Berzelius. Des changements peu importants dans l'interprétation de quelques faits suffiraient d'après l'orateur pour mettre les principes et cette notation en harmonie avec les exigences de la science moderne. La notation qu'il convient d'adopter aujourd'hui n'est point précisément celle de Gerhardt. Gerhardt a rendu d'immenses services à la science. Il est mort aujourd'hui et son nom, dit l'orateur, ne doit être prononcé qu'avec respect. Mais il semble que ce chimiste ait commis deux fautes. L'une touche à la forme seulement, l'autre est inhérente au fond des choses.

Premièrement, au lieu de présenter sa notation comme fondée sur des principes nouveaux, il eût fait plus sagement de la rattacher aux principes de Berzelius, et d'abriter ainsi son innovation sous l'autorité de ce grand nom. En second lieu, il semble que Gerhardt ait commis une erreur en assimilant tous les oxydes de la chimie minérale à l'oxyde d'argent et à l'oxyde de potassium anhydre et en leur attribuant, comme à ceux-ci, la formule $\frac{R}{R'}\Theta$. Il doit y avoir en chimie minérale des oxydes correspondant à l'oxyde d'éthylène, comme il y a des oxydes qui sont les représentants de l'oxyde d'éthyle et d'autres qui correspondent à l'oxyde de glycéryle, et si l'hydrate de potasse p. ex. peut être comparé à l'alcool, d'autres hydrates doivent être comparés au glycol et à la glycérine. On comprend que ces considérations sont de nature à provoquer et à rendre légitimes quelques changements dans la notation de Gerhardt et dans les poids atomiques qu'il attribuait à certains métaux.

Après une discussion à laquelle prennent part MM. Cannizzaro, Wurtz, Kekulé, ce dernier membre émet l'opinion que la question est suffisamment préparée pour pouvoir être soumise à la délibération du Congrès et demande que la rédaction de cette question soit confiée au bureau.

Cette proposition est adoptée par la commission.

3^e Séance du Congrès.

Présidence de M. Dumas.

En prenant place au fauteuil, M. le Président adresse quelques paroles de remerciement à l'assemblée et exprime l'espoir que l'on arrivera à une entente commune sur quelques unes des questions agitées devant le congrès.

M. le Président propose ensuite à l'assemblée la désignation de deux vice-présidents. MM. Will et Miller prennent place au bureau en cette qualité. M. Odling remplace comme secrétaire M. Roscoe qui a dû s'absenter. MM. les Secrétaires donnent ensuite lecture des questions élaborées par la commission et dont la rédaction a été confiée au bureau. Ces questions sont ainsi conçues:

»Est-il désirable de mettre en harmonie la notation chimique avec les progrès de la science?«

»Est-il convenable d'adopter de nouveau les principes de Berzelius, en ce qui concerne la notation, en apportant quelques modifications à ces principes?«

»Est-il désirable de distinguer à l'aide de signes particuliers les nouveaux symboles chimiques de ceux qui étaient généralement en usage, il y a une quinzaine d'années?«

M. C a n n i z z a r o prend la parole pour combattre la seconde proposition. Il lui paraît très peu convenable et très peu logique de faire reculer la science jusqu'au temps de Berzelius, pour lui faire parcourir de nouveau le chemin qu'elle a déjà fait. En effet, des modifications successives ont déjà été apportées au système de Berzelius, et ces modifications nous ont conduit au système de formules de Gerhardt. Et ce n'est point brusquement et sans transition que ces changements ont été introduits dans la science; ils ont été la conséquence de progrès successifs. Si Gerhardt ne les avait point proposés, ils l'auraient été ou par M. Williamson ou par M. Odling, ou par tout autre chimiste qui aurait pris part au mouvement de la science.

»La source où remonte le Système de Gerhardt est la théorie d'Avogadro et d'Ampère sur la constitution uniforme des corps à l'état gazeux. Cette théorie nous conduit à envisager les molécules de certains corps simples, comme susceptibles d'une division ultérieure. M. Dumas comprit l'importance de la théorie d'Avogadro et toute l'étendue de ses conséquences. Il posa cette question: Y-a-t il accord entre les résultats de la théorie d'Avogadro et les résultats qu'on déduit des autres méthodes servant à déterminer les poids relatifs des molécules? S'apercevant que la science était encore pauvre en résultats expérimentaux de ce genre, il voulut en rassembler le plus grand nombre possible avant *de se permettre aucune conclusion générale sur cet objet*. Il se mit donc à l'œuvre et à l'aide de la méthode qu'il appliqua à la détermination des densités de vapeurs, il dota la science de résultats précieux. Pourtant il semble qu'il ne l'ait jamais trouvée suffisamment avancée pour tirer des résultats acquis la conclusion générale à laquelle il visait. Quoiqu'il en soit de cette réserve qu'il a cru devoir observer, on peut dire que c'est lui qui a mis les chimistes sur le chemin de la théorie d'Avogadro; car il a contribué plus que tout autre à introduire l'habitude de choisir pour les corps volatils des formules correspondant au même volume que celui qu'occupent l'acide chlorhydrique et l'ammoniaque.

Cette influence de l'école de M. Dumas se révèle de la manière la plus évidente dans un mémoire d'un de ses élèves M. Gaudin. M. Gaudin accepta sans réserve la théorie d'Avogadro. Il a établi une distinction bien tranchée entre les mots *atome* et *molécule*, au moyen de laquelle il put concilier tous les faits avec la théorie. Cette distinction avait déjà été faite par M. Dumas qui, dans ses leçons de philosophie chimique, avait appelé la molécule: *l'atome physique*. Elle est certainement un des pivots du système de Gerhardt.

M. Gaudin, plus conséquent et plus fidèle à la théorie d'Avogadro que ne le fut plus tard Gerhardt, et profitant des nouvelles données expérimentales sur les densités de vapeur, établit que les atomes ne sont pas toujours la même fraction des molécules des corps simples; c. à. d. que ces molécules ne résultent pas toujours du même nombre d'atomes; que, tandis que les molécules de l'oxygène, de l'hydrogène et des corps halogènes sont formées par 2 atomes, la molécule de

mercure est faite d'un seul atome. Il alla jusqu'à comparer la composition de volumes égaux d'alcool et d'éther, pour en déduire la composition relative de leurs molécules. Mais son esprit ne saisit pas toutes les conséquences de cette comparaison et les chimistes ont oublié l'idée qu'il en a eu. Et pourtant cette comparaison est un des points de départ de la réforme proposée par G e r h a r d t.

D'autres chimistes, parmi lesquels on peut citer P r o u s t, acceptèrent aussi la théorie d'Avogadro et arrivèrent aux mêmes conséquences générales que M. G a n d i n.

Dans cet état de la science, qu'a fait G e r h a r d t ?

Il accepte la théorie d' A v o g a d r o avec la conséquence de la divisibilité des atomes des corps simples, il applique cette théorie à déduire la constitution relative des molécules de l'hydrogène, de l'oxygène, du chlore, de l'azote, de l'acide chlorhydrique, de l'eau et de l'ammoniaque. S'il s'était arrêté là, il n'aurait pas devancé A v o g a d r o et M. D u m a s. Mais il soumit ensuite à un examen général toutes les formules de la chimie organique et s'aperçut que toutes ces formules correspondant à des volumes égaux d'acide chlorhydrique et d'ammoniaque étaient confirmées par toutes les réactions et par toutes les analogies chimiques. Il songea alors à modifier les formules qui faisaient exception à cette règle dont M. D u m a s avait introduit l'habitude. Il tâcha de démontrer que les raisons par lesquelles, on s'était éloigné de la règle des volumes égaux, n'étaient pas fondées. Réduire les formules de tous les corps volatils de la chimie organique à des volumes égaux, tel a été le point de départ des réformes proposés par G e r h a r d t. Les modifications des poids atomiques de certains corps simples, la découverte des relations qu'offrent les hydrates, soit acides, soit basiques avec l'eau ont été la conséquence de ce premier pas. Qu'est-il arrivé ensuite? Les mémorables expériences de M. W i l l i a m s o n sur l'éthérification, sur les éthers mixtes, sur les acétones, celles de G e r h a r d t sur les acides anhydres, celles de M. W u r t z sur les radicaux alcooliques etc. vinrent successivement confirmer ce que G e r h a r d t avait prévu comme conséquence de son système. Ainsi il est arrivé en chimie quelque chose d'analogue à ce qui est arrivé en optique, quand on y a introduit la théorie des ondulations. Cette théorie a fait prévoir avec une admirable exactitude les faits que l'expérience a plus tard confirmés. Le système de G e r h a r d t en chimie n'a pas été moins fécond en prévisions exactes. Il est intimement mêlé et enchaîné dans l'histoire de la science, à tous les travaux chimiques qui l'ont précédés et aux progrès qui l'ont suivi. Ce n'est pas un saut brusque, un fait isolé. C'est un pas régulier en avant, petit en apparence, mais grand par ses résultats. On ne peut désormais effacer ce système de l'histoire de la science; on peut et on doit le discuter et le modifier; mais c'est lui qu'il faut prendre pour point de départ, quand il s'agit d'introduire dans la science un système de formules en accord avec l'état actuel de nos connaissances. Quelques chimistes seront peut-être tentés de dire: la différence entre les formules de G e r h a r d t et celles de B e r z e l i u s est très petite; car la formule de l'eau par exemple est la même dans les 2 systèmes. Mais qu'on y prenne garde. La différence est très petite en apparence, mais grande au fond. B e r z e l i u s était sous l'influence des idées de D a l t o n. L'idée d'une différence entre l'atome et

la molécule des corps n'est jamais entrée dans son esprit. Dans tous ses raisonnements il admet implicitement que les atomes des corps simples sont, vis à vis des forces physiques, des unités du même ordre, des atomes composés. C'est par cette raison qu'il a commencé par admettre que des volumes égaux contiennent un même nombre d'atomes. Bientôt il s'aperçut que cette règle ne pouvait s'appliquer qu'aux corps simples et, pendant tout le cours de sa carrière scientifique, il n'attribuait aucune valeur aux atomes des corps composés pour choisir des formules. Il a été même obligé de limiter la règle du nombre égal d'atomes dans des volumes égaux à un très petit nombre de corps simples c. a. d. à ceux qui sont des gaz permanents; introduisant ainsi dans la constitution des gaz et des vapeurs une différence qu'aucun physicien n'a jamais pu admettre. Berzelius n'admettait pas que les molécules des corps simples puissent se diviser en se combinant; il suppose au contraire, que souvent deux molécules forment la quantité qui entre tout entière dans la combinaison. C'est ce qu'il appelait des *atomes doubles*. Ainsi il admet que l'eau et l'acide chlorhydrique contiennent la même quantité d'hydrogène, quantité égale à deux molécules physiques réunies.

Vous voyez donc, Messieurs, quelle différence profonde existe entre les idées de Berzelius et les idées d'Avogadro, d'Ampère, de M. Dumas et de Gerhardt.

Je m'étonne que M. Kekulé ait accepté la proposition de la commission, lui qui dans son livre a dit que Gerhardt est le premier et le seul qui ait bien compris la théorie atomique.

Je crois avoir démontré, continue M. Cannizzaro, qu'il faut prendre pour point de départ d'une discussion des formules celles de Gerhardt, mais je ne soutiens pas qu'il faut les accepter toutes, telles qu'il les a proposées. Loin de là, j'ai essayé, il y a quelques années, d'y introduire certaines modifications, de manière à éviter les inconséquences qui me paraissent exister dans le système de Gerhardt. En effet, il est curieux de voir comment ce chimiste a renié la théorie d'Avogadro, après s'en être servi comme base de ses réformes. Voici comment il s'exprime lui-même: »Il y a des molécules à 1, 2 et 4 vol. comme il y en a à $\frac{1}{2}$, à $\frac{1}{3}$, à $\frac{1}{4}$ de volume.« (Comptes rendus des travaux de Chimie, année 1851 p. 146). Et il continue ainsi (ibid. p. 147): »On s'étonne peut-être de me voir soutenir cette thèse, alors que j'ai recommandé et que je recommande encore tous les jours de suivre en chimie organique une notation régulière, en représentant tous les corps volatils par le même nombre de volumes, par 2 ou par 4. Les chimistes qui voient en cela deux affirmations contradictoires, oublient que je n'ai jamais avoué le principe précédent, comme une vérité moléculaire, mais comme une condition à remplir pour arriver à la connaissance de certaines lois ou de certains rapports qu'une notation arbitraire ou appropriée à des cas particuliers laisserait échapper à l'attention de l'observateur.«

Il y avait certainement des faits qui obligeaient Gerhardt à renier la théorie d'Avogadro, mais il y avait aussi des hypothèses gratuites. Les faits étaient les densités de vapeur de l'acide sulfurique monohydraté, des sels ammoniacaux et du perchlorure de phosphore.

Vous savez déjà, Messieurs, qu'à l'occasion de la publication du Mémoire de

M. De ville sur la dissociation de certains composés par la chaleur j'ai essayé le premier d'interpréter le fait de ces densités anormales, en supposant que les corps dont ils s'agit se dédoublent et qu'en réalité dans la détermination de ces densités on pèse un mélange de vapeurs. Après moi, M. H. K o p p a proposé de son côté la même interprétation.

Je ne répèterai pas ici les arguments que nous avons invoqués en faveur de cette interprétation. J'ajouterai seulement qu'un des membres de ce Congrès vient de me dire que le point d'ébullition de l'acide sulfurique est presque constant à des pressions très différentes, fait qui démontre qu'il s'agit ici, non d'un point d'ébullition, mais d'un point de décomposition. D'autres faits, j'en suis convaincu, viendront confirmer l'interprétation que nous avons donnée des densités anormales et feront ainsi disparaître les doutes que quelques savants paraissent encore conserver au sujet de la théorie d' A v o g a d r o.

Mais indépendamment des faits que je viens de citer, il y avait aussi des hypothèses gratuites qui avaient éloigné G e r h a r d t de la théorie d' A v o g a d r o. Je vais démontrer qu'il en est ainsi.

G e r h a r d t admettait comme une vérité démontrée que tous les composés métalliques ont des formules analogues à celles des composés hydrogénés correspondants. Cela admis donne aux chlorures de mercure les formules HgCl , Hg^2Cl , en supposant que la molécule de mercure libre est formée comme celle de l'hydrogène de deux atomes. Remarquons que les densités de vapeur conduisent à un résultat différent. En effet, pour représenter la composition de volumes égaux des cinq corps suivants: hydrogène, acide chlorhydrique, mercure, chlorure mercureux, chlorure mercurique, nous aurons les formules suivantes:



La comparaison de ces formules nous montre que dans les molécules du mercure libre et de ses deux chlorures il existe la même quantité de mercure exprimée par Hg^2 , que le chlorure mercureux est analogue à l'acide chlorhydrique, tandis que le chlorure mercurique contient dans sa molécule une quantité double de chlore.

Il en résulte que la même raison qui nous a portés à doubler l'atome de carbone, doit aussi nous engager à doubler l'atome de mercure. Cela revient à dire que la quantité de mercure exprimée par Hg^2 dans les formules précédentes représente un seul atome. On voit que dans ce cas l'atome est égal à la molécule du corps libre, que dans les sels mercureux cet atome est l'équivalent d'un seul atome d'hydrogène, tandis que dans les sels mercuriques il est l'équivalent de 2 atomes d'hydrogène. En d'autres termes et pour employer le langage généralement usité aujourd'hui, dans les sels mercureux le mercure est monoatomique, dans les sels mercuriques il est diatomique comme les radicaux des glycols de M. W u r t z.

Il est important de faire remarquer maintenant qu'en doublant le poids atomique de mercure, comme on a doublé celui du soufre, on arrive à des nombres qui s'accordent avec la loi des chaleurs spécifiques.

Mais si l'on double le poids atomique du mercure on est conduit par analogie à doubler ceux du cuivre, du zinc, du plomb, de l'étain etc., en un mot on

retombe dans le système des poids atomiques de M. R e g n a u l t qui sont d'accord avec les chaleurs spécifiques, avec l'isomorphisme et avec les analogies chimiques.

C'était chose vraiment regrettable que le désaccord entre le système de G e r h a r d t et la loi des chaleurs spécifiques ainsi qu'avec l'isomorphisme. Ce désaccord avait produit deux chimies différentes, l'une qui traitait des corps inorganiques accordait une grande valeur à l'isomorphisme; l'autre, qui étudiait les corps organiques, n'en tenait aucun compte, de telle sorte que le même corps pouvait n'avoir pas la même formule dans une chimie que dans l'autre. Le désaccord que je viens de signaler provenait de ce que le système de G e r h a r d t n'était pas conséquent dans toutes ses parties. Il disparaît dès qu'on supprime les inconséquences.

Les densités de vapeur offrent le moyen de déterminer le poids des molécules des corps, soit simples, soit composés. Les chaleurs spécifiques servent à contrôler les poids des atomes et non ceux des molécules. L'isomorphisme révèle les analogies de constitution moléculaire.

A l'appui de la modification que je viens de proposer des poids atomiques de certains métaux, je citerai les faits suivants: Tous les composés volatils de mercure, de zinc, d'étain, de plomb contiennent des quantités de métal représentées dans la notation ordinaire par Hg^2 , Zn^2 , Sn^2 , Pb^2 . Ce fait seul suffisait pour nous indiquer que ces quantités représentent les vrais atomes des métaux en question. On pourrait aussi citer ce fait qu'il existe trois oxalates de potassium et d'ammonium (radicaux monoatomiques) tandis qu'il existe seulement 2 oxalates de barium et de calcium (radicaux diatomiques). Mais pour le moment, je n'insiste pas sur ce point et je ne puis disconvenir d'un autre côté, qu'il est un cas où le poids atomique déduit de la comparaison des compositions moléculaires est en désaccord avec celui que l'on déduirait de la chaleur spécifique. Ce cas est relatif au carbone. Mais il se peut qu'ici la loi des chaleurs atomiques reste voilée par d'autres causes qui interviennent dans la chaleur spécifique.

En résumé, Messieurs, je vous propose d'accepter le système de G e r h a r d t en prenant en considération les modifications que je propose d'apporter aux poids atomiques de certains métaux et aux formules de leurs sels.

Et si nous ne pouvons tomber d'accord pour accepter franchement la base du nouveau système, évitons du moins de prononcer un jugement contraire qui serait sans résultat, soyez en sûrs. En effet nous ne pourrions empêcher que le système de G e r h a r d t ne gagne des partisans tous les jours. Déjà aujourd'hui, il est accepté par la majorité des jeunes chimistes, de ceux qui prennent la part la plus active aux progrès de la science.

Bornons-nous, dans ce cas, à faire quelques conventions pour éviter la confusion qui résulte de l'emploi des symboles identiques auxquels on attribue des valeurs différentes. C'est ainsi que, généralisant un usage déjà établi, nous pourrions adopter les lettres barrées pour représenter les poids atomiques doublés.»

M. S t r e c k e r donne quelques éclaircissements concernant la rédaction de la seconde proposition soumise au Congrès. Cette rédaction mentionnait primitivement le nom de G e r h a r d t, mais la majorité du bureau avait été d'avis de substituer à ce nom celui de B e r z e l i u s. L'orateur n'a pas partagé l'opinion

de la majorité. Il lui a semblé qu'il n'y avait pas lieu de remonter jusqu'à Berzelius, auquel on peut reprocher peut-être un défaut de conséquence dans la question des atomes et des équivalents. Ce qui est utile et urgent, c'est d'améliorer ce qui existe, en tenant compte des progrès de la science depuis Berzelius. M. Strecker ajoute que les doctrines dont le »système de Gerhardt« est l'expression, présentent des avantages réels. Quant à lui, il adoptera dorénavant, dans ses Mémoires, les nouveaux poids atomiques, mais il ne pense pas que le moment soit venu de les introduire dans l'enseignement et dans les livres élémentaires.

M. Kekulé partage entièrement les opinions exprimées par M. Cannizzaro. Il lui paraît cependant utile de faire une réserve sur un point de détail. M. Cannizzaro considère le chlorure mercureux comme renfermant HgCl ($\text{Hg} = 200$). Il paraît plus rationnel à M. Kekulé de l'envisager comme une combinaison analogue à la liqueur des Hollandais c. a. d. comme renfermant Hg^2Cl^2 ($\text{Hg} = 200$) et d'admettre qu'au moment de la vaporisation la molécule Hg^2Cl^2 se scinde.

M. Will ne veut pas entrer dans les détails des questions soumises au Congrès. Il se borne à faire remarquer qu'il faut marcher directement au but. Ce but consiste à trouver une notation claire, logique, incapable de faire naître la confusion dans l'esprit des personnes peu initiées aux formules et propre à exprimer, non seulement les faits depuis longtemps enregistrés dans la science, mais encore ceux que les découvertes modernes y ajoutent chaque jour.

M. Erdmann propose de laisser tomber les 2 premières questions et de se borner à la discussion de la dernière. Il lui paraît difficile d'arriver à une entente concernant les questions de principe et surtout d'imposer en quelque sorte une notation par un vote.

M. Wurtz fait remarquer que personne n'a eu l'idée d'imposer une opinion quelconque. On se trouve en présence de deux sortes de questions, les unes touchent au fond même des choses, les autres sont des questions de forme. Si les premières ne sont pas encore assez mûres pour qu'il y ait lieu de les trancher par des votes, rien n'empêche, au contraire, de s'entendre et même de voter sur les pures questions de forme.

M. Hermann Kopp constate que sur beaucoup de points théoriques les opinions des chimistes sont partagées. Ces différences d'opinions sont causées en partie par des malentendus et sont reflétées par la notation même. Une discussion peut être très utile pour faire cesser les malentendus.

M. Erlenmeyer propose de se servir toujours des symboles barrés pour exprimer les poids atomiques qui représentent les anciens équivalents doublés¹⁾.

M. L. Meyer fait remarquer que ce point semble acquis à la discussion, parceque personne n'a élevé une objection à cet égard.

Un débat s'engage entre plusieurs membres sur l'opportunité d'émettre un vote.

M. Cannizzaro est d'avis qu'il est inutile de voter sur la troisième question.

¹⁾ Vgl. Kekulé Ann. (1857) 104, 132 Anm. ²⁾ Ursprünglich von Williams on vorgeschlagen. (A.)

M. B o u s s i n g a u l t fait observer qu'il paraît difficile que l'on se trompe sur la signification des votes que peut émettre le congrès au sujet des questions qui lui sont soumises. En votant il ne fait qu'exprimer des vœux et il n'entend imposer à personne l'opinion de la majorité.

M. W i l l se range au même avis.

M. N o r m a n d y fait observer que les savants qui proposent d'introduire certaines réformes dans la science concernant la notation sont ceux qui cultivent principalement la chimie organique. Or on peut constater que sur quelques points les savants ne sont pas même d'accord entre eux. Il paraît donc prématuré d'appliquer à la chimie minérale des principes qui sont encore en discussion.

M. O d l i n g prend la parole au sujet des symboles barrés. Il rappelle que B e r z e l i u s les a introduits dans la science pour exprimer des atomes doubles. La barre, dit-il, est donc le signe de la divisibilité et il paraît contraire à la logique de barrer les symboles exprimant les atomes indivisibles de l'oxygène et du carbone.

M. K e k u l é, tout en accordant que les atomes doubles de B e r z e l i u s avaient une signification différente que les atomes indivisibles dont on propose de barrer les symboles, fait remarquer cependant que ces symboles barrés doivent exprimer, non pas la divisibilité des atomes, mais la divisibilité de la valeur exprimé par ces symboles et qui est double de celle qu'on leur attribuait autrefois.

En réponse aux observations présentées par M M. E r d m a n n et N o r m a n d y, M. K e k u l é ajoute que personne ne peut avoir la pensée d'imposer une opinion théorique ou une notation par un vote, mais qu'une discussion sur de tels sujets est nécessaire et utile et ne manquera pas de porter des fruits.

Le Congrès consulté par M. le Président exprime le vœu que l'usage des symboles barrés, représentant des poids atomiques doubles de ceux qu'on admettait autrefois, s'introduise dans la science.

M. D u m a s lève la 3^e et dernière Séance du Congrès, après s'être rendu l'organe de la reconnaissance qu'a inspirée à l'assemblée l'hospitalité dont elle a été l'objet de la part de S. A. R. le G r a n d - D u c d e B a d e.

Anlage 9.

Wortgetreue Vorbereitung Kekulé's zu seiner Rede in der ersten Sitzung des internationalen Kongresses in Karlsruhe 1860.

Nicht Berechtigung. Verpflichtung.
paar Worte über Zweck vorschwebte und Mittel erreichen.

Vom Allgemeinen in Einladung.
wesentlich: Verständigung zu Stande bringen od. vorbereiten über Formfragen.

Vorher ein paar Bemerkungen!
hier gerade Nachsicht.
ich der jüngere — so vielen erfahrenen etc. wage.

Mir scheint:

- 1) Der Natur der Sache nach Mittheilung neuer Thatsachen ausgeschlossen, wenn sie nicht gerade mit den zu besprechenden allg. Fragen in direkter Beziehung stehen.
- 2) Möchte bitten.
möglichst sprechen.
ganz besonders diejen. Kollegen deren Ansicht nicht übereinstimmt.
 - a) Versammlung als solche keine Ansicht fertig.
 - b) vielmehr pro und contra wägen.
- 3) Dabei nicht vergessen, daß es nur um Ansichten handelt. — (Gründe).
- 4) Endlich kaum nöthig zu bemerken — im ersten Programm schon ausgesprochen — daß Versammlung in keiner Weise bindende Beschlüsse.
eine eigentliche Abstimm. ich möchte sagen Sinn- und zwecklos. Aber könnte Frage aufgeworfen werden ob vielleicht (sei es immer od. in einzelnen Fällen) zweckmäßig durch Sammeln von Stimmen zu constatiren ob etc. etc. zu Gunsten ich bekenne mir scheint dies in Ausführg. Schwierigkeiten und dabei nicht wohl Nutzen. Würde daher vorschlagen jedenfalls nicht als Princip. — allerhöchstens in möglicherweise vorkommenden Fällen und dann auf besonderen Antrag.
Abstimmen dagegen in Geschäftsordnungsfragen.

Nach diesen Vorbemerkungen zur Sache selbst.

Hauptzweck Verständigung in Formfragen.
daß nöthig und zweckmäßig ist allbekannt.

Dazu bieten sich 2 Wege.

- I. Einzelne Specialfragen direkt besprechen.
- II. Durch eine allgemeinere, mehr theoretische Betrachtungen angehende Diskussion vorbereiten.

Häufig so, daß längere Vorbereitung die Arbeit erleichtert. Mir scheint es hier der Fall.

Gestatten Sie also zu betrachten welche Fragen — in Theorie u. für Form — möglicherweise besprochen werden könnten. Um dann zu sehen, welche zweckmäßig jetzt einer specielleren Berathung mit Aussicht auf Erfolg (Lösung).

Man könnte ad I.

- 1) Ist die Atomtheorie von Nutzen und welche Form dem jetzigen Stand der Wissenschaft.
Dabei: Begriff: Atom, Molec., Aequiv.
- 2) Kann (jetzt) eine Hypothese über Eigenschaften der Atome gegeben werden, die die Verhältnisse erklärt, nach welchen sich Atome verbinden.
Z. B. bietet die als Theorie der Basicität der At. ausgesprochene Ansicht Vortheile?
- 3) Ist es möglich aus den jetzt bekannten Thatsachen eine Hypothese herzuleiten über Natur der Kraft und Art ihrer Wirkung? *Electro. hierher mechanische Wärmetheorie.*
- 4) Sind die in neuerer Zeit wiederholt geäußerten Ansichten über Einfluß der eine Verbindung zusammensetzenden und Einfluß der relativen Stellg. der Atome von Nutzen?
- 5) Ist es (jetzt) möglich irgend eine Ansicht über wirkliche Lagerung der Atome (wirkliche Konstitution) aufzustellen? Bieten die Versuche dazu Vortheile?
Frage wichtig wegen Sinn der rationellen Formeln.

Was nun andererseits Formfragen.

- I. Welche Worte sollen für die Begriffe, die oben als Atom, Aeq., Mol. bezeichnet und die aus der Diskussion der anderen Frage ergeben haben, gebraucht werden?
- II. Ist bei Schreibweise der Formeln für den gewöhnlichen Gebrauch eine Schreibweise nach Aequiv. oder nach Atomen vorzuziehen?
Und welche für die wichtigsten Elemente? und einige einfachen Verbindgn?
- III. Welche Schreibweise der rationellen Formeln (innerhalb der verschieden) am geeignetsten?
- IV. Nomenklatur.

Unter diesen Fragen, die mit bei richtiger Interpretation alles zu umfassen scheinen, was überhaupt dermalen etwa besprochen werden könnte, sind einige die offenbar für den Augenblick unlösbar.

z. B. Nomenklatur.

Andere dagegen scheinen lösbar.

Wäre zweckmäßig die Diskussion zunächst auf diese zu beschränken.

Primo.

1) u. I. u. II.

vorgeschlagen in Eine zu vereinigen.

Secundo.

5) vielleicht vereinigt mit III.

Bleibt noch übrig zu sprechen in welcher Weise eine Lösung erreichbar. Nach meiner Ansicht und nach Ansicht vieler Kollegen mit denen gesprochen: Unmittelbare Diskussion in Plenarversammlung kaum Resultate.

Vielmehr eine Art Comité, welches die Fragen bespricht und dann in nächster Sitzung Gründe pro und contra vorbringt. So Diskussion vorbereitet und eingeleitet.

Ist es mir erlaubt die Art der Zusammensetzung dieser Commission Vorschläge zu machen, so:

Bureau ergänzt.

Ich kann unmöglich beanspruchen und glaube selbst nicht den Gegenstand in irgend einer Weise erschöpft zu haben und würde gerade deßhalb vorschlagen die Mitglieder der Versammlung aufzufordern noch weitere Fragen in Vorschlag zu bringen. Diese würden wohl am zweckmäßigsten schriftlich dem Bureau eingereicht; von diesem der Versammlung mitgeteilt und dann, wenn die Versammlung für Besprechung entscheidet, einer Commission überwiesen.

Schließlich ersuche ich sich über diese meine Vorschläge auszusprechen.

A n l a g e 10.

Wortgetreue Abschrift eines Briefes von Mendelejeff an Kekulé.

Original im August Kekulé-Zimmer in Darmstadt.

Boblowo bei Moskau.

District Klin.

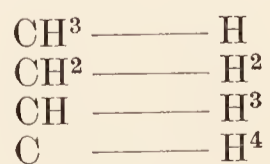
$\frac{28}{10}$ Juni 1883
Juli

„Hochgeehrte Herr Collega!

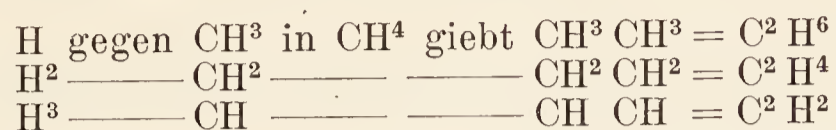
„Ihre Briefe habe ich nur Paar Tage erhalten, weil bei uns jetzt sind schon Vacationen. Im Dorf, wo ich wohne, kein Mensch kennt deutsch und Sie wissen wie schwach bin ich selbst in diese Sprache. Ich will doch probiren Ihnen zu erzeilen bezüglich meine Ansichten über d. Constitution v Benzol alles was ist die wichtigste — nach meine Meinung. Artikel selbst ist noch nicht publicirt, nur im Protocol d. russ. Ch. Gesell. sind Paar Zeilen über meine Mitteilung. (2. Dec. 1882) gedruckt.

Sie wissen, dass schon lange Zeit war nicht ganz einverstanden mit der Valenztheorien und besonders mit Constitution's Ansichten, die auf Wertigkeitslehre basiren. Im Liebig's Ann. 1871 (Suppl. VIII) habe ich diese Meinung kürzlich ausgesprochen. Jetzt will ich dieselbe Ideen vollstendiger entwickeln und in Harmonie mit Beobachtungen und Mechanischen Principien zu bringen. Dritte Newton's Satz (Wirkung ist stets gleich d. Gegenwirkung) — ist meine Ausgangspunkt. Seine Folgerung ist: jede Molecul theilt sich immer auf zwei chemisch Aequivalente Theile. Diese (hier sehr schlecht ausgesprochene) Folgerung giebt d. Princip für erklärungs d. Austausch, Substitutionen, Constitutionen und s. w. und in meine Werk „Principien d. Chemie“ ich brauche nur dieses Princip als Base für Erklärung d. Constitution Isomerie etc. d. organischen Verbindungen. Ich will jetzt grade zu Benzol gehen, ausgegangen von CH^4 .

Nur 4 Arten von Teilungen des Moleculs von CH^4 denkbar:



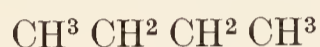
Also wie Austausch zwischen H und CH³ existirt, muss auch sein zwischen H³ und CH, H² und CH² ¹⁾. Erste ist Methylierung, zweite nennen wir Acetylierung. Die einfachsten Beispielen d. solche Austausch sind:



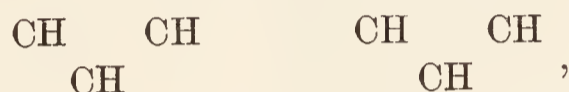
In solche Art kann man alle Constitutionsfrage zu verstanden ohne eine Wort über Wehrtigkeit, Bindung mit Verwandtschaftseinigkeiten und s. w. Wenn wir jetzt nehmen



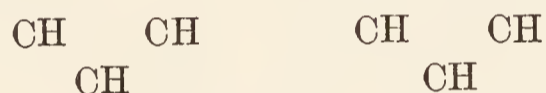
und zwei Mal symmetrisch methylieren so erhalten norm. symmetrisch Butan:



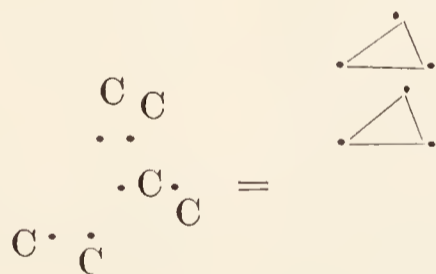
Mit Acetylierung, die auf alle 4 Atomen d. Kohlenstoff wirkt, erhalt man:



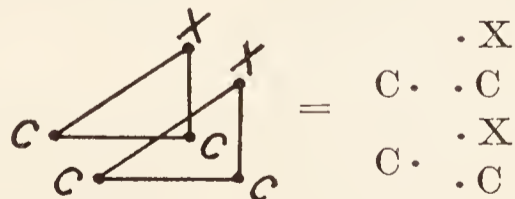
d. h. Benzol. Symmetrie, Isomerie und alles übriges was Sie und nach dem alle Andere — in Benzol constatiren — ist nach meine Meinung mit Formel



ist erklärt — ohne Wertigkeitslehre. Die Formel ist, im Sinne, gleich mit so genannte Prismatische Formel von Ladenburg und and., weil graphisch die muss gedeutet sein als zwei Dreieckspunkten symmetrisch geordneten oder im Perspective



Drei Isomeren C⁶H⁴X² sind nur möglich: 1) in desselben Dreieck X², 2) in verschiedenen Dreiecken, aber symmetrisch



und 3) im verschiedenen Dreiecken aber unsymmetrisch. und so weiter.

¹⁾ Hier steht irrtümlich „CH₃“.

Ich glaube, dass existiren zwei Vortheile in meine Formel: 1) Die basirt nicht nach conventionellen Ansichten über unveränderliche Valenz d. Elementen, aber nach feste Satz d. Mechanik. Diese Vorteil ist rein theoretische. Zweite ist rein laboratorische.

2) Meine Formel zeigt Relation zwischen Fett- und Aromatische Verbindungen, zwischen Benzol v. eine Seite und Formen und Acetilen v. andere Seite. So z. B. Uebergang von Butil-Benzol



in Naphtalin ist einfach.

Dieses ist alles was ich kann und muss sagen.

Entschuldigen Sie mir meine deutsche Sprache. Von Petersburg ich mögte besser schreiben — hier ist bei mir keine Mensch, doch keine Dictioner.

Mit freundschaftlichem Gruss

Ihr ergebener

D. Mendeleeff.

Namenverzeichnis.

- Aarland, Georg 246.
Abel 281. 673.
Ahn 378.
Aken, Stephanie van 234.
Alexejeff 225.
Allsopp 75. 78.
Althoff 615.
Ampère 198. 199. 676. 682. 684.
Andersen 33. 197. 673.
Andrae 378. 380.
Angeli, Heinrich von 616. 627.
Anschütz, Richard 179. 271. 273. 322.
363. 374. 393. 410. 463. 471. 486. 490.
491. 492. 582. 586. 587. 588. 603. 627.
635. 656.
Apjohn 673.
Appel, J. W. 32.
Argelander 379.
Armstrong 622.
Aronheim 287.
Arppe 322.
Auwers, v. 533. 577.
Avogadro, Amadeo 194. 198. 199. 200.
203. 264. 474. 579. 676. 682. 683. 684.
685.

Babo, Lambert v. 131. 184. 190. 194. 672.
673.
Bachelier 204.
Baden, Friedrich v. 194. 673.
Baeyer, Adolf v. 64. 66. 67. 72. 75. 76. 79.
80. 119. 141. 143. 144. 146. 150. 152.
153. 154. 155. 156. 169. 187. 189. 197.
318. 350. 356. 360. 362. 366. 367. 368.
369. 370. 383. 390. 392. 393. 394. 417.
435. 460. 466. 513. 514. 515. 516. 518.
520. 610. 613. 617. 619. 620. 621. 622.
627. 641. 673.
Baeyer, Ritter Hans v. 169.
Bahr 65. 197. 673.
Baker 459.
Balard 22. 194. 196. 225. 672.
Balsler 4.
Bantlin, Aug. 466.
Barbaglia Giannangelo 415. 423. 424.
425. 426. 427.
Barbier 435. 535. 538.
Barreswil 145.
Barth, Joh. Ambr. 218. 544.
Barth v. Barthenau, Ludwig 386. 388.
497. 539. 570. 571. 573. 578.
Barthel, Joh. Kaspar 2.
Bauer 501. 517.
Baumert 190. 365.
Baumhauer 190.
Bavink 613.
Bayer, Friedrich 384. 584. 614.
Béchamps 673. 677. 679.
Bechtold 661.
Beck 22.
Becker 673.
Beckmann, Friedrich 415.
Beckmann, Julius 428.
Bedson, Phil. Peter 41. 51. 393. 448. 471.
Beer, Alex. 255.
Behr, Arno 461. 462.
Behrend 272.
Behrmann 635. 636. 637.
Beilstein 65. 152. 153. 154. 155. 180. 197.
290. 321. 322. 323. 349. 511. 673.

- Beketoff 105. 153. 194. 197. 672.
 Bel *siehe* Le Bel.
 Benckiser 341.
 Benda 586.
 Bender, Carl 424.
 Benrath 363.
 Bérard 314.
 Berendt 203. 480.
 Bergemann 377.
 Bergmann 401.
 Bering 373.
 Berl 654.
 Berlin 673.
 Bernard 78. 82.
 Bernhard 16.
 Bernthsen 485. 486. 487. 654.
 Bertagnini 517.
 Berthelot, Marcelin 76. 107. 152. 188.
 189. 203. 204. 205. 348. 669.
 Berzelius 20. 22. 43. 163. 200. 203. 328.
 476. 504. 551. 561. 564. 569. 624. 680.
 681. 682. 683. 684. 686. 687. 688.
 Beseler 373. 375. 376. 417. 464. 466. 482.
 483.
 Besanez *siehe* Gorup-Besanez.
 Bettendorff, Anton 394. 395.
 Bezold, Friedrich v. 378.
 Bibra, v. 673.
 Binz, Carl 380. 396. 401.
 Birnbaum 184.
 Bischof, Karl Gustav 363. 364. 365. 370.
 377. 395.
 Bischoff, C. (Riga) 617.
 Bischoff, H. (von Lausanne) 673.
 Bischoff, Theodor 19.
 Bismarck 374.
 Bittó, Bela v. 537.
 Bloch, Ernst 513.
 Blomstrand 160. 163. 197. 328. 429. 431.
 432. 673.
 Bodart *siehe* Lies-Bodart.
 Boeckmann 673.
 Boedecker, C. H. Detlev 365.
 Böhler 423. 424.
 Böttger, Rudolf 131. 133.
 Böttinger, Carl 420.
 Bogino 494.
 Bohrmann, Ludwig 93.
 Bolley 131.
 Borodin 521. 533. 673.
 Bornträger 61.
 Boussingault 194. 197. 672. 673. 675. 677.
 688.
 Bouveault 535. 538.
 Boyle 474.
 Bragg 362.
 Braun, O. 673.
 Braun-Artaria 588.
 Brasseur 216.
 Brayley 267.
 Bredt, Jul. 361. 433. 450. 451. 455. 456.
 457. 615.
 Breuer, Prof. 651.
 Breuer, Heinrich 356.
 Brisac *siehe* Dreyfus-Brisac.
 Brodie 44. 187. 190. 191. 194. 196. 256.
 267. 269. 419. 668. 672.
 Brown, Alex. Crum 128. 197. 246. 267.
 278. 286. 291. 292. 293. 298. 305. 353.
 354. 356. 357. 359. 582. 673.
 Brühl 448.
 Brütt 651.
 Brunck 272. 393. 613. 614.
 Brunner 673.
 Bruylants 435.
 Buchner, O. 18.
 Budde, Emil 396.
 Buff, Heinrich (Physiker) 15. 38. 39. 666.
 Buff, Heinrich (Chemiker) 50. 51.
 Bulk 524.
 Bunsen, Robert v. 38. 53. 55. 61. 62. 63.
 65. 67. 68. 72. 73. 76. 131. 133. 141. 143.
 151. 152. 184. 186. 189. 191. 194. 197.
 238. 463. 470. 655. 672. 673. 675.
 Busch, Wilhelm 380.
 Bussy 194. 196. 672.
 Busz, Julius 605. 606.
 Butlerow 131. 217. 240. 326. 429. 541.

- Cahours 25. 27. 45. 53. 194. 196. 224. 225.
 666. 672.
 Cannizzaro 155. 194. 195. 196. 197. 198.
 199. 200. 202. 203. 206. 208. 209. 264.
 319. 321. 377. 419. 474. 579. 672. 673.
 676. 679. 681. 682. 684. 687.
 Cantor 129.
 Canu *siehe* Le Canu.
 Carjat 201.
 Carius, Ludwig 65. 151. 197. 340. 341.
 425. 470. 494. 499. 506. 572. 573. 589.
 590. 591. 592. 593. 594. 596. 599. 600.
 673.
 Caro 393. 613. 616. 641.
 Carstanjen 74. 91.
 Cartmell 501.
 Carvalho 673.
 Casselmann 673.
 Chabaud 31.
 Chancel 28. 44.
 Chichkoff *siehe* Schischkoff.
 Chiozza 178.
 Chrustschoff, Paul 416. 428.
 Church 283. 294.
 Claisen, Ludwig 234. 393. 394. 463. 470.
 486. 497. 519. 535.
 Claparède 534.
 Claus, Adolph 496. 506. 514. 524. 545.
 Clausius, Rudolph 379. 644.
 Clemens, August 373.
 Clemm, A. 673.
 Clemm, C. 400.
 Cloëz 81.
 Cohen, Ernst 437. 447. 476.
 Cohen, Max 382. 473.
 Cohn, Georg 586.
 Cole, Henry 375.
 Colenso, Frau Sophie geb. Frankland 561.
 Collmann, Fr. 433.
 Conrad 130. 535. 634. 635.
 Coste *siehe* La Coste.
 Couper 68. 82. 125. 126. 127. 128. 129.
 158. 167. 170. 177. 178. 179. 218. 219.
 240. 255. 256. 276. 278. 296. 297. 301.
 304. 314. 427. 582. 583.
 Curschmann 662.
 Curtius 18.
 Czumpelik 388. 398.
 Dale 216.
 Dalton 101. 110. 257. 267. 270. 401. 474.
 475. 569. 622. 677. 683.
 Dante 9. 660.
 Darwin 378.
 Dautwitz 537.
 Daubeny 673.
 Davy 401.
 Debray 153.
 Debus 104. 128. 171. 180. 181. 231. 432.
 Dechen, v. 395.
 Delacre 138.
 Deleuil 412. 414.
 Delffs 33.
 De la Rue, Warren 39. 294.
 Delvaux, Lorenz 138.
 Demokrit 474.
 Demuth 223.
 Dessaignes 81. 633.
 Desains 231.
 Deutike 298.
 Deutwitz 537.
 Deville *siehe* Sainte-Claire Deville.
 Dewar 272. 357. 358. 506. 543. 602. 633.
 637. 641.
 Dieckhoff 371. 373. 374. 376.
 Dieffenbach 15. 666.
 Diergart, Paul 363.
 Dietzel 137.
 Dilthey 8. 657. 658.
 Dittmar, Wilh. 394. 398. 399. 409. 411.
 434.
 Divers, Edward 50. 51. 92.
 Donny 138. 140. 142. 144. 197. 414. 673.
 Drechsel 242.
 Dreher, Eugen 459.
 Dreyfus-Brisac, Edmond 482. 483.
 Drion 178.
 Drory, George William 234. 235.
 Drory, Stephanie 234.
 Duek, Hans 215.

- Dulong 199. 201. 203.
 Dumas 25. 79. 87. 88. 89. 91. 109. 126.
 189. 191. 192. 194. 197. 209. 225. 267.
 269. 479. 551. 552. 553. 558. 561. 563.
 564. 621. 624. 626. 629. 666. 668. 669.
 672. 673. 680. 681. 682. 683. 684. 688.
 Duppa 81. 170. 171. 172. 173. 174. 197.
 223. 333. 452. 673.
 Dusart 342. 343.
 Eckmann 448.
 Ehrenberg 74. 91.
 Einhorn 398.
 Eisenlohr 129.
 Eitel-Friedrich, Prinz v. Preußen 652.
 Elbers 17.
 Emery 629.
 Emmerling 392.
 Engelbach, Theophil 397. 398. 414. 415.
 445.
 Engelhardt 194. 196. 445. 672.
 Engler 194. 195.
 Enke 94. 129. 150. 485.
 Eppens 433.
 Erdmann, H. 605.
 Erdmann, O. L. 190. 194. 197. 217. 218.
 305. 672. 673. 675. 677. 680. 687. 688.
 Erlenmeyer sen. 64. 66. 130. 137. 150.
 152. 155. 165. 170. 197. 201. 217. 218.
 219. 221. 225. 229. 240. 257. 258. 259.
 260. 261. 263. 305. 326. 329. 330. 349.
 357. 383. 404. 405. 407. 408. 409. 410.
 411. 414. 416. 418. 419. 420. 421. 429.
 451. 464. 471. 472. 493. 495. 513. 541.
 572. 607. 609. 655. 673. 687.
 Esch 272.
 Ettliling 15. 665.
 Everding 651. 654.
 Eyk, Hubert u. Jan van 138.
 Faraday 269. 618.
 Fastré 25.
 Fehling 29. 30. 131. 189. 194. 197. 344.
 401. 408. 411. 501. 672. 673.
 Fenton 577.
 Fest 467.
 Fichter 532.
 Finck, C. 349. 673.
 Finckh 673.
 Findig 610. 612.
 Findlay, Alex. 470.
 Finkelnburg, Carl 380. 396.
 Fischer, Emil 329. 364. 365. 460. 640.
 Fischer, Ernst Gottfried 401.
 Fischer, Otto 460. 463.
 Fitz 272.
 Fittica 416. 443. 444. 453. 455.
 Fittig, Rudolf 214. 239. 251. 255. 273.
 274. 281. 283. 284. 285. 286. 288. 289.
 294. 321. 330. 348. 349. 350. 352. 383.
 398. 411. 433. 450. 452. 455. 462. 466.
 467. 485. 490. 588.
 Flesch, August 415. 435. 441. 442. 443.
 444. 445. 453.
 Fleischer 416. 439. 442. 443. 444. 445.
 447. 452.
 Fleitmann 14. 18.
 Folwarezny 673.
 Foster 165. 166. 167. 168. 187. 190. 191.
 197. 201. 209. 216. 217. 218. 219. 225.
 258. 267. 305. 673.
 Franchimont, Nicolas 416. 458. 459. 460.
 461. 462. 463. 653.
 Frankland, Edward 39. 41. 79. 80. 102.
 164. 166. 187. 190. 194. 196. 197. 230.
 231. 267. 292. 293. 319. 354. 356. 419.
 452. 470. 495. 498. 555. 557. 559. 560.
 561. 562. 563. 564. 565. 566. 568. 580.
 581. 582. 583. 585. 624. 672.
 Frapolli 65.
 Fremy 194. 196. 672.
 Frère-Orban 144.
 Fresenius, Remigius 197. 419. 673. 675.
 676.
 Freund, August 302.
 Freytag 380.
 Friedel, Ch. 197. 501. 673.
 Friedreich 72. 73. 82. 83. 84.
 Friedrich Wilhelm III. 482.
 Friedrich von Preußen 381.
 Friedrich v. Baden, Großherzog 194. 688.

- Fritsche 190. 194. 197. 318. 335. 672.
 Froehde 283. 294.
 Furtenbach, E. v. 349.

 Gabussi 660.
 Gaudin 682. 683.
 Gaudion, George 537.
 Gaufinez 671.
 Gauhe 423.
 Gaupillat 65.
 Gautier 197. 673.
 Gay Lussac 73. 74.
 Geiger 197. 673.
 Geisenheimer 588.
 Geißler 379. 382. 396.
 Geitner 321.
 Geldermann 587.
 Georgy 378. 586.
 Gerhardt, Charles 25. 26. 27. 28. 29. 30.
 34. 40. 41. 42. 43. 44. 47. 48. 51. 52. 53.
 55. 57. 58. 59. 63. 67. 69. 71. 77. 79. 84.
 85. 86. 87. 88. 89. 91. 95. 97. 98. 100.
 101. 102. 109. 110. 111. 112. 113. 115.
 116. 120. 123. 127. 131. 132. 133. 135.
 145. 147. 158. 160. 169. 174. 175. 177.
 178. 188. 200. 201. 205. 219. 231. 240.
 259. 402. 403. 429. 433. 474. 498. 551.
 554. 558. 562. 563. 566. 567. 579. 584.
 626. 655. 664. 666. 668. 681. 682. 683.
 684. 685. 686. 687.
 Gerhardt, Charles, jun. 25. 27. 52. 63.
 Geromont 410.
 Geuther 202. 501. 502.
 Gibertini, Dario 415. 426.
 Gilbert 673.
 Gilmour, R. 601.
 Gladstone 197. 673.
 Glaser, Karl 271. 272. 274. 285. 306. 329.
 377. 391. 392. 393. 394. 398. 462. 613.
 614. 615. 623. 627. 649. 652. 654.
 Glinzer 321.
 Glöckner, Julius 661.
 Gmelin 33. 77. 85. 86. 266.
 Gnehm 586.
 Goldschmidt 539.

 Gomberg 461.
 Goos 64. 66.
 Göppert 465.
 Görlitz, Graf v. 4. 18. 19. 20. 626.
 Görlitz, Gräfin v. 9. 18. 19. 20.
 Gorup-Besanez, v. 184. 186. 190. 197.
 673.
 Gossler, v. 618.
 Goethe 660.
 Gowalowski 604.
 Graebe, Carl 341. 383. 428. 446. 462. 470.
 Graham 41. 46. 54. 68. 147. 476. 628.
 Grandeau 673.
 Gregory 267.
 Greiff 341. 465.
 Grieb, Peter 41. 218. 280. 324. 325. 326.
 327. 330. 331. 332.
 Griffeth 673.
 Griffin 219.
 Grimaux 27. 52. 387. 527. 528. 575.
 Grimm 673.
 Gruber 494. 497. 539. 570. 572. 573.
 Guckelberger 673.
 Guillery, Jules 235.
 Gundelach 673.
 Gustavson 454. 455.
 Guthrie 197. 673.
 Guthzeit 634. 635.

 Haarhaus 272.
 Hachette 483.
 Haelschner, Phil. Egmond 380.
 Hahn, Friedrich 661.
 Haller 653.
 Hallwachs, Friedrich 8. 59. 660. 661.
 Hallwachs, W. 673.
 Hanbury 41.
 Hanser 614.
 Hantzsch 606.
 Hanstein, Joh. von 378.
 Harnitz-Harnitzky 153. 319. 320. 399. 501.
 Harries 503.
 Harley 653.
 Hartstein 380.
 Heeren 673.

- Hegar, Alfred 59.
 Heintz, A. W. 197. 673.
 Heinzerling, Wilhelm 59.
 Helle 642.
 Helmoltz 68.
 Henry, Louis 78. 349.
 Hemilian 460. 463.
 Hempel 15.
 Hermes, Ferdinand 415.
 Herrig 439.
 Herwig, Hermann 396.
 Hertz 620.
 Herzig 570.
 Hesse 341.
 Heusler, Fritz 322.
 Hidegh, Coloman 400.
 Hild 647.
 Hillebrand 665.
 Hinrich 560.
 Hinrichsen 513.
 Hirzel 349. 673.
 Hittorf 379.
 Hlasiwetz 152. 189. 194. 197. 420. 439.
 539. 672. 673.
 Hoff *siehe* Van't Hoff, J. J.
 Hoffmann, Reinhold 16. 17. 39. 42. 50. 64.
 65. 66. 70. 77. 80. 133. 137. 151. 197. 673.
 Hoffmann, Christian August 16. 665.
 Hofmann, A. W. v. 33. 34. 37. 38. 41. 53. 54.
 55. 56. 57. 61. 130. 159. 160. 183. 184.
 187. 189. 191. 194. 196. 238. 249. 271.
 273. 293. 314. 322. 323. 324. 327. 354.
 364. 365. 366. 367. 373. 374. 375. 382.
 383. 385. 406. 417. 418. 419. 420. 432.
 462. 572. 609. 613. 616. 617. 618. 619.
 620. 622. 623. 627. 635. 636. 637. 641.
 672.
 Hofmann, Ludwig 662.
 Hofmeister 400.
 Högel, Luise 471.
 Holland, Sir Henry 667.
 Holmberg, Bror 223.
 Holzmann 71. 72. 160. 162. 655.
 Homberg 401.
 Hoop, Konrad van der 660.
 Hosch 604.
 How, Henry 636.
 Howe, Allen 452.
 Hübner, Hans 202. 209. 233. 234. 284.
 383. 507. 511. 655.
 Hunt, Sterry 219.
 Jacobsen, Emil 610.
 Jacoby, v. 484.
 Jacquelain 103.
 Jacquemin 673.
 Japp, Francis 470. 471.
 Jena 458. 459.
 Jevons 267.
 Jungfleisch 511.
 Jungk 660.
 Justi 651.
 Kachel 450.
 Kachler 439.
 Kane, Robert 109. 343. 348.
 Karmarsch 131.
 Kaufmann, Hugo 513.
 Kastner 363.
 Kawakita 92.
 Kehrman 513.
 Kekule, Georg Christoph 647.
 Kekule von Stradonitz, Stephan 235.
 237. 271. 412. 464. 467. 471. 472. 613.
 614. 615. 644. 645. 646. 649. 654. 655.
 Kekulé, Adelheid 6.
 —, Auguste 472.
 —, Caroline 6.
 —, Emil 3. 4. 6. 8. 10. 59. 272.
 —, Fritz 472. 647.
 —, Johann Wilhelm 1.
 —, J. Wilhelm 16.
 —, Johannette verehelichte Weiß 2.
 —, Karl (Charles) 2. 24. 25. 38. 66. 75. 78.
 —, Karoline 6.
 —, Ludwig Karl Emil 2.
 —, Luise 472.
 —, Maria Margarethe geb. Seyb 2.
 —, Mimi verehel. Knoblauch 3.
 —, Philippine Katharine geb. Coester 1.
 —, Reinhard 381.

- Kekulé, Stephanie geb. Drory 235.
 —, Susanne geb. Siebert 2.
 —, Susanne 6.
 —, Wilhelmine 16.
 Keller 673.
 Kemmerich, E. 396.
 Kerp 433.
 Kern, Wilh. 52. 54. 503.
 Kestner 673.
 Ketteler 379.
 Kinnicutt, Leonard 471.
 Kirchhoff 68. 141. 470.
 Kirwan 401.
 Klinger, Heinrich 415. 416. 486. 487. 615.
 647.
 Knapp 15. 666.
 Knoblauch, August 3. 4.
 Knop 174. 390. 673.
 Knoevenagel 513.
 Koehler 484. 673.
 Kolbe 40. 42. 43. 44. 45. 48. 78. 82. 131.
 164. 167. 169. 170. 175. 176. 177. 178.
 179. 180. 181. 182. 188. 189. 197. 204.
 213. 225. 228. 229. 230. 232. 237. 238.
 242. 245. 246. 290. 291. 293. 314. 319.
 333. 346. 366. 367. 368. 369. 391. 400.
 423. 428. 429. 443. 445. 475. 477. 478.
 479. 495. 498. 506. 511. 539. 541. 542.
 544. 545. 547. 550. 551. 552. 555. 556.
 557. 558. 559. 560. 562. 567. 570. 572.
 579. 580. 581. 585. 587.
 Kolf, Hubert 401. 468.
 Königs, W. 415. 424. 428. 433.
 Kopp 15. 23. 24. 50. 53. 75. 119. 120. 131.
 135. 155. 176. 194. 197. 198. 237. 383.
 404. 405. 406. 407. 408. 410. 418. 420.
 470. 554. 564. 577. 578. 580. 583. 625.
 665. 666. 672. 673. 675. 676. 677. 679.
 680. 685. 687.
 Körner, Theodor 662.
 Körner, Wilhelm 272. 273. 287. 307. 310.
 311. 312. 313. 318. 321. 335. 342. 376.
 377. 392. 415. 426. 427. 446. 463. 468.
 511. 524. 545. 622. 623. 633. 634. 637.
 640. 641.
 Körnicke 380.
 Kortum 380.
 Krafft, Alb. 532.
 Krafft, Friedrich 415. 432. 592. 593.
 Kraimer 503. 593.
 Kraut 501.
 Kroenke 11.
 Krusemark 273.
 Külp, Edmund 12.
 Kühn, Ernst 133.
 Kuhlberg 323.
 Kuhn 673.
 Kullmann 647.
 Kündig 72. 78. 80. 143. 144. 156. 165.
 Küppers, Albert 614. 649. 650. 651. 654.
 Kußmaul 68. 83. 133. 136. 153.
 Laar 514.
 Laboulaye 482.
 La Coste 486. 487.
 Ladenburg 113. 126. 272. 285. 287. 291.
 292. 310. 311. 313. 327. 334. 360. 407.
 470. 496. 497. 506. 507. 511. 512. 514.
 538. 539. 545. 554. 556. 560. 567. 569.
 592. 610. 620. 627. 649. 693.
 Ladisch 398.
 Lamprecht, Karl 493.
 Landolph, Friedrich 415. 434. 453.
 Ladolt 63. 65. 190. 197. 365. 370. 371.
 372. 373. 375. 377. 378. 379. 382. 394.
 397. 673.
 Lang, Ludwig 32.
 Lang, Victor v. 197. 673.
 Lange, Prof. in Heidelberg 72.
 Lange, Friedrich Albert, Philosoph 156.
 157. 580.
 Lange, Verleger 32.
 Langenbeck 380.
 Lassault, v. 395.
 Latschinoff 445.
 Laubenheimer 572.
 Laue 362.
 Laurent 28. 40. 44. 51. 52. 84. 109. 110.
 116. 118. 131. 132. 147. 196. 219. 402.
 403. 433. 474. 554. 563. 571. 624. 668.
 Lautemann 170. 177. 178. 179. 180. 181.
 213. 247. 314. 319. 445. 511.

- Latschinoff 445.
 La Valette St. George, Adolph 380.
 Lavoisier 149. 189. 474.
 Lawes 238.
 Le Bel 242. 475. 476. 492.
 Leblanc 189.
 Le Canu 673.
 Lehmann 94. 673.
 Lehmann, Julius 35.
 Leidenfrost 592.
 Leo 648.
 Leopold, Max 215.
 Lesinski 673.
 Leske 18.
 Leverkus 332.
 Levinstein 129.
 Lichtenberger, Heinrich 2.
 Lieben 126. 197. 420. 501. 502. 515. 516.
 517. 533. 534. 535. 673.
 Liebig, Justus v. 1. 7. 10. 11. 14. 15. 17. 18.
 19. 20. 21. 22. 23. 24. 26. 28. 29. 30.
 33. 37. 38. 39. 42. 48. 49. 51. 53. 54.
 55. 58. 60. 61. 70. 73. 74. 75. 77. 78. 79.
 80. 82. 85. 91. 109. 126. 130. 131. 133.
 135. 140. 184. 187. 189. 190. 191. 194.
 196. 233. 237. 238. 239. 272. 299. 363.
 364. 395. 397. 404. 408. 409. 410. 418.
 464. 479. 501. 504. 585. 607. 619. 626.
 631. 633. 654. 655. 664. 665. 666. 668.
 669. 672.
 Liebig, geb. Moldenhauer 239.
 Liebig, Agnes 238.
 Liebermann 214. 462. 487.
 Liebmann, Adolph 484.
 Liebreich 420.
 Liès-Bodart 433.
 Limpricht, H. 94. 101. 112. 113. 114. 133.
 184. 187. 188. 190. 231. 336. 337. 338.
 366. 368. 387.
 Lindpainter 660.
 Linnemann 202. 208. 209. 216. 225. 228.
 231. 232. 237. 271.
 Lippmann 363.
 Lipschitz, Rudolf 379.
 Locher 586.
 Loo, Aug. van 236.
 Loeschke 648. 651.
 Loschmidt 276. 278. 286. 296. 297. 298.
 301. 302. 304. 305. 353. 513. 641.
 Lossen 75. 215.
 Louis Napoléon siehe Napoléon.
 Louis Philipp v. Orléans 31.
 Lourenço 152. 153. 154. 155.
 Lovén 636.
 Löw, Oskar 601.
 Löwig 190. 205. 230.
 Ludwig, H. 412. 673.
 Luitpold, Prinzregent von Bayern 627.
 Lukaschewicz 46.
 Luna, de 673. 679.
 Macaulay 375.
 Mc Kenzie, A. 223.
 Magendie 26. 666.
 Magnus 61. 150. 184. 190.
 Magnussen 651.
 Malaguti 194. 197. 672.
 Mallet 204.
 Marcus 378.
 Mareska 133. 138. 140. 141. 142. 144. 414.
 Marignac 194. 197. 266. 672. 673.
 Mariotte 298.
 Marquart, Clamor 395. 490.
 Marsh, James 42. 97. 109. 268. 471. 581.
 Maruschke 203. 480.
 Martius 330. 331. 383. 385. 420. 622.
 Matthison 662.
 Maxwell, Clerk 267. 620.
 Mayer, August 272. 287. 307. 317. 321.
 322.
 Mayer, Wilhelm 30. 38.
 Meerwein 361. 362. 537. 538.
 Meilly 214.
 Melsens 213. 344.
 Mendelejeff 197. 477. 541. 548. 549. 610.
 622. 673. 692. 694.
 Mendelssohn-Bartholdy 661.
 Mendius 94. 101. 112. 113. 336. 337. 673.
 Mendthal 215.
 Menozzi 634. 640.

- Menschutkin 622.
 Menzel 644.
 Metdepenningen 235.
 Metz, Ignaz 661.
 Meusel, Eduard 314.
 Meyer, E. v. 541. 545. 547. 548. 549. 550.
 570. 572.
 Meyer, Friedrich 660.
 Meyer, Lothar 65. 67. 195. 196. 197. 198.
 202. 203. 204. 264. 265. 379. 420. 474.
 477. 479. 480. 542. 544. 548. 609. 673.
 687.
 Meyer, Richard 314. 541. 542. 572.
 Meyer, Victor 46. 223. 439. 461. 487.
 506. 534. 577. 605. 615.
 Michael, Arthur 251.
 Michaelis 426. 512.
 Michler 46.
 Mielk, Bertram 450. 451.
 Miller, Lash 577. 679. 681.
 Miolati 195.
 Mitscherlich 61. 184. 189. 194. 196. 238.
 345. 365. 671. 672.
 Mohr, Bernhard 415.
 Mohr, Ernst 362. 513.
 Mohr, Friedrich 131. 377. 395. 396. 405.
 410. 607. 608. 615.
 Moigno 354.
 Moldenhauer, Friedrich 12. 13. 15.
 Moldenhauer, Wilhelm 238. 248.
 Moleschott 588.
 Moller 11.
 Moore George Dunning 179.
 Moos 72. 82.
 Morin 153. 155.
 Morawsky 593.
 Mozart 659. 661.
 Mühler 365.
 Mühlhäuser 673.
 Mulder 33. 190.
 Müller, Carl 271.
 Müller, Friedrich 433.
 Müller, Hermann 660.
 Müller, Hugo 39. 40. 49. 50. 165. 197.
 294. 321. 366. 367. 434. 441. 442. 625.
 655. 673.
 Müller, Johannes 378.
 Müller, Lina geb. Hoffmann 17.
 Müller, Max 429. 430.
 Müller, Robert 673.
 Muralt, Ursina v. 31.
 Muspratt 322.
 Nadar 190.
 Napoléon, Louis 28.
 Naquet 160. 255. 256. 257. 259. 260. 261.
 262. 263. 268. 354. 369.
 Natanson 673. 679.
 Natterer 412. 414.
 Naumann, A. 673.
 Nef, John Ulric 92. 93.
 Nessler 673.
 Neubauer 673.
 Neumann 372. 376.
 Newton 548. 613. 692.
 Neyt, Adolphe 235.
 Nicklès 52. 197. 673. 679.
 Nietzki 341.
 Noack, Karl 4.
 Noack, Gießerei 651.
 Noad 673.
 Noeggerath, Jacob 378. 395.
 Normandy 673. 688.
 Norrenberg 376.
 Obermiller, Jul. 422.
 Odling, William 39. 40. 42. 58. 59. 89. 95.
 97. 98. 99. 100. 101. 103. 104. 107. 109.
 110. 111. 112. 115. 122. 146. 147. 148.
 149. 158. 166. 186. 187. 190. 192. 194.
 197. 200. 201. 219. 267. 554. 567. 581.
 584. 628. 629. 667. 668. 672. 673. 675.
 681. 682. 688.
 Oehler 641.
 Oken 674.
 Olshausen 369.
 Oppenheim, Alphons 387. 388. 435.
 Oppenheim, Robert 432.
 Oppermann 673.

- Oesper, Ralph 92.
 Ostermayer, E. 462.
 Ostwald 113. 128.
 Otto, Robert 68. 426. 459. 511.
 Owen 164.
- P**agenstecher 72.
 Paracelsus 36.
 Parlato 587.
 Pasteur 171. 172. 194. 196. 242. 274. 360.
 476. 493. 633. 672.
 Paternò di Sella 653.
 Pauli, Adolphe 235.
 Pauli, H. 49.
 Pauly, Hermann 513. 587. 601.
 Pavesi 65. 197. 202. 673.
 Payen 26. 28. 194. 196. 666. 672.
 Pebal, v. 63. 65. 67. 190. 194. 197. 237.
 672. 673.
 Pechmann 635.
 Peligot 194. 196. 672.
 Pelouze 19. 24. 25. 53. 190. 194. 196. 672.
 Perkin 81. 170. 171. 172. 173. 174. 223.
 535.
 Persoz 197. 673.
 Petersen 427. 673.
 Petit 199. 201. 203.
 Petri Camille 239.
 Petrieff, W. 415. 447. 452.
 Pettenkofer 266.
 Pflüger, Eduard 380. 396. 627. 644.
 Pictet, Amé 471. 635.
 Pinner 503.
 Piria 189. 194. 197. 672.
 Planta, Adolf v. 29. 30. 31. 33. 34. 35.
 36. 40. 49. 52. 56. 58. 197. 664. 673.
 Planta, Alfred v. 31.
 Planta, Frau Alfred v. 30.
 Planta, P. v. 31.
 Planta, Ulrich v. 31.
 Playfair 357. 358.
 Plücker, Julius 378. 379.
 Poelmann 142.
 Pollaczek 612. 613.
 Popoff, Alex. 408. 409. 410. 416. 417.
- Poppel 32.
 Posselt 673.
 Pott, Robert 398. 434. 441. 442. 444.
 Pouillet 26. 666.
 Prausnitz, G. 468.
 Preschern 415.
 Preyer, Wilhelm 380. 396.
 Pribram 371.
 Pringsheim 627.
 Proust 683.
 Prout 265.
 Puliti, Julius 448.
 Purpur, Ludwig 415.
- Q**uincke, Georg 673.
- R**adziszewski 272. 528.
 Rammelsberg 420.
 Rappenaun 673.
 Rath, Gerhard v. 378. 395. 524.
 Rau, Robert 659. 660.
 Rauch 8.
 Redtenbacher 58. 189.
 Regnault 19. 24. 25. 26. 53. 69. 88. 89.
 91. 142. 194. 196. 266. 666. 671. 672.
 686.
 Reichenbach 180. 511.
 Reischauer 673.
 Reissert 607.
 Reitter, Hans 214. 463.
 Rexroth 18.
 Rhode 16.
 Rhodius 363.
 Riban 521. 533.
 Riche 314. 673.
 Richter, Jeremias Benjamin 401.
 Richter, Victor v. 164. 416. 468. 469.
 Richter, Komponist 662.
 Riedel 633. 637. 640. 641.
 Riese 318.
 Rieth, Reiner 377.
 Rimbach 377. 650.
 Rindfleisch, Eduard 380.
 Rinne 467. 497. 524. 530. 531.
 Ritgen 10. 11. 655. 665.

- Ritthausen 380. 394.
 Röder v. Diersburg 22.
 Roderburg 415. 442. 443. 444. 453.
 Rogier 140. 144. 145. 236.
 Rohbock 32.
 Römer 329.
 Rösch, Heinz Stephan 472.
 Rösch, Henny 472.
 Roscoe 65. 70. 164. 184. 186. 187. 189.
 194. 197. 216. 237. 672. 673. 675. 681.
 Rose, H. 60. 61. 184. 190. 588.
 Rosellen 660.
 Rossé 319.
 Rössler, Hektor 659.
 Roth, Emil 588.
 Roth, Karl 654.
 Rühle, Hugo 380.
 Ruhemann 636.
 Runge 131.
- Sabatier, Paul 537.
 Sainte-Claire Deville 119. 140. 152. 153.
 155. 189. 194. 196. 672. 685.
 Sandberger 131.
 Santos e Silva, Joaquim dos 415. 447.
 Sartorius 18.
 Sauerländer 133.
 Saveny 149.
 Sawitsch 673.
 Schafgans 614.
 Schaper 631.
 Scheibler, C. 385. 420.
 Scherer 197. 673.
 Scheurer-Kestner 673.
 Schickendanz 673.
 Schiel 120. 123. 133. 134. 135. 136. 151.
 153. 197. 589. 673.
 Schiff, Hugo 131. 673.
 Schiff, Robert 448.
 Schiller 660.
 Schischkoff 73. 74. 85. 89. 90. 91. 131.
 137. 190. 197. 673. 675. 677.
 Schlagdenhauffen 673.
 Schlieper 155.
 Schloßberger 131. 132.
- Schlüter, Clemens 378. 395.
 Schmidt, Karl 661.
 Schmidt, Rudolf 197. 673.
 Schmitz, Gustel 59.
 Schmitz, Heinrich 6. 7. 59. 479.
 Schneider, F. 673.
 Schneider, Th. 673.
 Schneyder 673.
 Schnittspahn 13. 413.
 Schnurrenberg 612.
 Scholl, Roland 92. 93. 94.
 Schönberg 673.
 Schorlemmer 164. 165.
 Schremmer 653.
 Schroeder 673.
 Schrohe 352.
 Schrötter, Anton v. 189. 194. 419. 575.
 672.
 Schrötter, Hugo 454. 489. 494. 498. 575.
 576.
 Schultess 428.
 Schultz, Gustav 470. 485. 486. 534. 572.
 601. 602. 618. 627. 631.
 Schultze, Max 380. 381.
 Schultze, Robert 374.
 Schützenberger 197. 287. 567. 673.
 Schwarzenbach, v. 673.
 Schwetschke 114.
 Scott, Walter 661.
 Seisser, Wally v. 15.
 Sell, Karl, Strafrechtslehrer 380.
 Sell, Karl, Theologe 650.
 Semmel 272.
 Senhofer 539.
 Seubert 480. 673.
 Seyb, Joh. Philipp 2.
 Seyb, Margarethe 2.
 Seyb, Peter Jacob 2.
 Shadwell 394.
 Shakespeare 660.
 Sharpey 46.
 Siebert 2.
 Siebert, Susanne 2.
 Siemens, Rudolph 428. 604.
 Simpson, Maxwell 249. 255. 319.

- Smith, George A. 432.
 Socoloff 190. 194. 197. 672.
 Soerensen 659.
 Soleil 142.
 Sommer 21. 397.
 Sonnenborn 532.
 Sonnenschein 133.
 Spiegel, Adolf 164.
 Spring, Walther 233. 416. 429. 430. 431.
 653.
 Ssemenoff 532.
 Stacewicz 501.
 Staedel, W. 345.
 Staedeler 55. 77. 82. 190. 194. 238. 333.
 506. 672.
 Stahl, Ferdinand 661.
 Stas, Jean Servais 133. 140. 141. 143.
 144. 146. 151. 156. 159. 187. 188. 190.
 191. 194. 197. 208. 209. 213. 216. 236.
 250. 251. 256. 265. 266. 369. 419. 655.
 672. 673.
 Stauff, Johannes 9. 18. 626.
 Stauff, Heinrich 19. 20.
 Stein, Siegfried 415. 487. 494.
 Stein, Wilhelm 131.
 Steiner, A. 74. 91. 92. 93. 439.
 Steinkopf, Wilhelm 93.
 Stenhouse 27. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 46.
 49. 51. 52. 53. 54. 58. 60. 92. 95. 345.
 346. 664.
 Stern, Hermann 489. 494.
 Stieglitz 92.
 Stokes 267.
 Strasburger 643.
 Strauß, Emil 479.
 Streckler, Adolf 15. 69. 113. 131. 184. 189.
 194. 197. 271. 329. 345. 349. 423. 469.
 588. 666. 672. 673. 675. 676. 677. 679.
 680. 686. 687.
 Streckler, Lina 588.
 Streckler, Otto 341. 488. 489. 494. 499. 592.
 594. 595. 599. 600.
 Streng 673.
 Strubel 20.
 Struth 659. 660. 661.
 Stücker, Hubert v. 37.
 Suida, W. 394.
 Svanberg 448.
 Sybel, Heinrich 381. 483.
 Swarts, Frédéric 138.
 Swarts, Théodore 250. 251. 252. 255.
 272. 278. 307. 321. 377. 449. 450. 466.
 499.
 Szuch 340. 346.
 Tanatar 492. 493.
 Teubner 613.
 Thelen 491.
 Thénard, P. 145. 197. 562. 673.
 Thiel, Carl Eugen 13. 15. 16. 17. 30.
 Thiele 513.
 Thiers 201.
 Thilorier 138. 142.
 Thomas 415.
 Thomson, William 474.
 Thorpe, Jokelyne 386.
 Thorpe, Thomas Edward 385. 386.
 Tillmanns 17. 18.
 Tollens 273. 281. 321. 524. 530. 531.
 Troost 153. 155.
 Troschel, F. H. 378. 380. 412.
 Uerth 62.
 Ulrich, C. 48. 169. 170. 232.
 Umpfenbach 665.
 Unger 647.
 Uslar, v. 94. 101. 112. 113. 336. 337. 338.
 Van't Hoff, Jacobus Hendricus 242. 359.
 416. 437. 438. 447. 475. 476. 478. 490.
 492. 512. 539. 584. 620.
 Vaubel 513.
 Veit, Gustav 380.
 Verdét 673.
 Vieweg 52. 70. 447. 579.
 Violet-le-Duc 235.
 Virchow 83.
 Virgil 9. 660.
 Völk 464. 465.
 Vogt, Carl 346. 428.

- Volhard 17. 21. 239. 364. 365. 383. 404.
 407. 418. 419. 495. 498. 539. 585. 605.
 607. 609. 616. 617. 619. 629. 630. 631.
 632. 641. 655.
 Vollmer 649.
 Voorst, John van 292. 580.
 Vorlaender 513.
 Vyts, Jodocus 138.
- Wachendorff, Carl** 393. 487.
Wagmüller 654.
Wagner, Adolf 65.
Wagner, Ludwig 659.
Wagner, Rudolf 34. 35. 131. 558.
Walden 548.
Waldenbusch 501.
Walker, James 246.
Wallace 33.
Wallach, Otto 82. 415. 433. 438. 457. 470.
 487. 614. 615. 648. 649. 653.
Walz 62.
Wanklyn 197. 267. 319. 673.
Ward 267.
Warren de la Rue siehe De la Rue.
Watt, Alex. 424.
Watts 613.
Weber 378.
Weber, C. M. v. 662.
Weidenbusch 70.
Weinberg, Arthur v. 513.
Weinhold 333.
Weinzirl 502. 503.
Weis, Karl 6. 59. 659.
Weis, Ludwig 4. 6.
Weltzien 141. 148. 155. 183. 184. 187. 188.
 190. 193. 194. 196. 197. 204. 208. 210.
 237. 671. 672. 673. 674. 675.
Wenzel 401.
Werner, Alfred 513.
Werner, Anton v. 618.
Wertheim 197. 673.
Weyermann 17.
Wichelhaus 249. 272. 383. 385. 405. 426.
 496. 506. 507. 591. 622. 652.
- Widmann, Oskar** 455.
Wieland, Heinrich 93. 94.
Wiggers 131.
Wilbrand 20.
Wild, C. A. 133.
Wildenow 376.
Wilhelm, Prinz v. Preußen 473. 479. 483.
 484. 627. 643. 645. 649.
Wilhelm II., Kaiser siehe Wilhelm, Prinz
 v. Preußen.
Will, G. 601.
Will, Heinrich 17. 21. 33. 54. 131. 187.
 190. 194. 197. 272. 487. 524. 601. 626.
 664. 665. 666. 672. 673. 677. 681. 687.
 688.
Williams, Carleton 415. 447. 448. 450.
 452.
Williamson, Alexander 39. 40. 41. 42. 43.
 44. 45. 46. 48. 54. 55. 56. 58. 59. 64. 68.
 69. 71. 79. 85. 95. 96. 97. 98. 99. 101.
 110. 111. 115. 132. 146. 147. 148. 149.
 158. 165. 174. 187. 188. 190. 191. 194.
 196. 200. 201. 219. 262. 267. 367. 368.
 419. 498. 554. 567. 568. 579. 581. 584.
 626. 664. 668. 672. 682. 683. 687.
Windler, S. C. H. 479.
Winkler, Clemens 610.
Winkler, E. 673.
Winne, de 236.
Winter, C. F. 163.
Wislicenus, Johannes 197. 242. 361. 386.
 411. 475. 532. 673.
Witt, O. N. 610.
Wittstein 131.
Wöhler, Friedrich 39. 42. 53. 55. 131. 133.
 184. 189. 191. 194. 196. 204. 233. 237.
 238. 398. 404. 479. 504. 672.
Wolff 17.
Wolff, Julius 633.
Wollaston 110. 401. 402.
Woulfe 241.
Wreden 439.
Wüllner, Adolph 361. 379. 380. 396.

Wunderlich 513.

Wurz 25. 33. 53. 81. 96. 103. 104.
 108. 109. 115. 126. 145. 146. 147. 148.
 149. 152. 154. 155. 157. 158. 159. 160.
 170. 177. 180. 183. 184. 187. 188. 189.
 190. 192. 194. 195. 196. 197. 208. 209.
 216. 218. 219. 240. 256. 258. 262. 274.
 278. 281. 293. 297. 339. 340. 342. 343.
 353. 354. 369. 419. 469. 501. 517. 525.
 528. 529. 554. 562. 566. 626. 655. 666.
 671. 672. 673. 675. 676. 679. 680. 681.
 683. 685. 687.

Wüst, Justus 662.

Zamminer 15. 665. 666.

Zeisel 533. 534. 535. 537.

Ziegler 586.

Ziegler, J. H. 18.

Zimmermann, Karl 659.

Zincke 394. 398. 399. 400. 408. 409. 413.

414. 415. 438. 458. 459. 467. 470. 471.

497. 499. 501. 502. 504. 514. 527. 599.

613. 614. 649.

Zinin 108. 194. 197. 225. 303. 419. 672.

673.

Zitelmann 652.

Zwenger 673.

✓

